UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre : 120
Série U

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

OSCAR HOFFER

1re THÈSE : Contribution à l'étude comparée de quelques sels minéraux.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 12 FEV 1937 devant la Commission d'examen :

JURY : MM. G. HUGEL, *président.*
A. CHRÉTIEN, *examinateur.*
H. FORESTIER, *examinateur.*

Ateliers R. JEAN-PIERRE
Clicherie-Imprimerie
STRASBOURG
1937

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre : 120
Série U

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

OSCAR HOFFER

1re THÈSE : Contribution à l'étude comparée de quelques sels minéraux.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 12 FEV 1937 devant la Commission d'examen :

JURY : MM. G. HUGEL, *président.*
A. CHRÉTIEN, *examinateur.*
H. FORESTIER, *examinateur.*

Ateliers R. JEAN-PIERRE
Clicherie-Imprimerie
STRASBOURG
1937

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen ..... A. DANJON, Professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire ..... E. BATAILLON.

Professeurs honoraires .... E. CHATTON — E. ESCLANGON — M. FRÉCHET — H. GAULT — M. GIGNOUX — L. HACKSPILL — E. de MARGERIE — G. RIBAUD — E. TOPSENT — G. VALIRON — H. VILLAT.

Professeurs :

MM.	P. WEISS	Physique générale
	E. ROTHÉ	Physique du Globe
	H. OLLIVIER ..	Physique générale
	C. HOUARD	Botanique
	E. TERROINE ..	Physiologie générale
	J. de LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie
	R. THIRY	Mécanique rationnelle
	G. CERF	Analyse supérieure
	G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie
	P. FLAMANT ...	Calcul différentiel et intégral
	E. CORNEC	Chimie générale
	P. de BEAUCHAMP	Zoologie et anatomie comparée
	L. BOUNOURE .	Biologie générale
	R. ROMANN	Chimie minérale et Chimie physique
	G. FOEX	Physique expérimentale
	A. KIRRMANN .	Chimie organique
	H. CARTAN ..	Mathématiques générales
	H. WEISS	Physico-chimie des hydrocarbures
	H. CHERMEZON	Botanique
	G. REMPP	Physique du Globe
	J. LACOSTE	Physique du Globe
	G. HUGEL	Chimie du Pétrole
	P. A. REMY	Zoologie
	R. HOVASSE ...	Biologie générale
	R. BONNET	Physique et Chimie biologiques

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Maîtres de conférences :

MM.	Ch. STAEHLING	Chimie appliquée
	J. MARESQUELLE	Botanique
	P. SOLEILLET .	Physique mathématique
	A. CHRÉTIEN ..	Chimie minérale
	A. ROUSSEL ...	Mathématiques générales
	R. HOCART	Minéralogie
	H. FORESTIER .	Chimie
	L. NÉEL	Physique générale
	A. WEIL	Mathématiques

Secrétaire : M. G. CUVIER.

A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

MAITRE DE CONFÉRENCES DE CHIMIE MINÉRALE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE
L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548005_0048

A MES PARENTS

A MON FRÈRE

Ce travail a été effectué à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, au Laboratoire de Chimie Minérale, sous la direction de M. André CHRÉTIEN.

Ce Patron si dévoué sait l'affection que je lui porte, mais je tiens à dire ici toute la reconnaissance que je lui garde pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Il y crée un esprit enthousiaste et actif, désintéressé et généreux, dont je garderai un souvenir ineffaçable.

J'évoquerai souvent les trois années passées dans son laboratoire où règne la plus franche camaraderie.

Je prie M. G. HUGEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, d'agréer l'expression de mes remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider la commission d'examen. J'ai eu l'avantage de connaître il y a quelques années à l'Institut de Chimie de Strasbourg la valeur de l'enseignement de M. HUGEL.

Mes remerciements vont aussi à M. H. FORESTIER, Maître de Conférences, qui m'a toujours témoigné une grande bienveillance.

Introduction et généralités

L'étude de la constitution des corps purs en chimie minérale est relativement peu avancée. Ainsi, pour ne prendre que des exemples usuels, on ne connaît pas, d'une manière satisfaisante, la formule développée des acides oxygénés courants tels que : sulfureux, hydrosulfureux, hyposulfureux, azoteux, azotique, phosphoreux, hypophosphorique, etc... Les méthodes physiques modernes, en particulier, les spectres de rayons X, les mesures magnétiques, les spectres d'absorption, ont déjà permis d'obtenir des résultats de grande valeur, sans apporter toutefois des conclusions indiscutables. Parfois même, les résultats sont opposés suivant la méthode mise en œuvre et, par suite, suivant les conditions expérimentales que cette méthode impose plus ou moins. On est conduit, par exemple, à considérer l'atome de phosphore comme trivalent ou pentavalent dans l'acide phosphorique suivant que l'on utilise les mesures magnétiques ou les spectres de rayons X. Chacune des deux formules qui en résulte s'accorde d'ailleurs avec certaines propriétés chimiques du corps et se trouve en contradiction avec d'autres. Cette opposition traduit l'impossibilité de représenter un corps pur minéral par une seule formule absolue.

Par suite, il est bien délicat de grouper plusieurs corps en les considérant comme analogues, d'après certains caractères physiques ou chimiques. Cependant les auteurs rapprochent des composés, d'une manière plus ou moins étroite, alors que ce rapprochement est très discutable. Parfois même, l'expression utilisée ne correspond aucunement à la réalité. Ainsi, certains sels sont dits isomorphes, alors que l'on n'a pas étudié la cristallisation de leurs mélanges, en se basant seulement sur l'analogie présentée par quelques caractères chimiques.

Nous avons examiné la cristallisation de quelques couples de sels minéraux afin de savoir dans quelle mesure l'analogie des caractères chimiques était accompagnée de la formation de solutions solides. (*)

(*) Un très gros travail sur les relations d'isomorphisme a été fait par analyse thermique de mélanges binaires pour la série organo-métallique par P. Pascal (Bull. Soc. Chim. 11 — 321, 595, 1030 — 1912; 13 — 744 — 1913).

Cette étude utilise des mesures de solubilité dans l'eau et des analyses thermiques des solutions. Dans quelques cas, la forme de la nappe de la glace est précisée par la détermination d'isothermes.

Tous les sels utilisés sont soigneusement purifiés jusqu'à constance de la solubilité et fixité de la température d'eutexie. Sauf indication contraire, ce sont les produits commerciaux les plus purs, recristallisés plusieurs fois et claircés.

Les solubilités sont déterminées, dans la plupart des cas, par la méthode *analytique* : le mélange salin, pris en excès, est additionné d'eau et l'ensemble est agité à température fixée jusqu'à équilibre. La marche du phénomène est suivie par une mesure de densité de la solution ; la solution saturée est analysée. Afin d'éviter les résidus de dissolution, la température est préalablement élevée de manière à dissoudre tout le sel mis en œuvre. Par refroidissement rapide, les solides qui coexistent avec la solution à la température choisie, cristallisent. La nature des phases solides est déterminée par la méthode classique des « *restes* » (Schreinemakers) (9), ou par la méthode des « *ensembles* » (Cornec) (92), (Chrétien) (101) (102).

On utilise dans quelques cas une méthode de *dissolution* : une quantité pesée de sel pur est additionnée, à la température choisie, de la quantité d'eau strictement nécessaire à sa dissolution. L'eau est introduite par l'intermédiaire d'un tube à boule muni d'un robinet, qui est taré avant et après l'opération. Ce tube peut se raccorder à un tube de très petit diamètre, qui descend dans l'éprouvette à solubilité jusqu'au voisinage du mélange. La quantité d'eau est ainsi déterminée par pesée. Connaissant la composition du mélange, on en déduit la composition de la solution saturée. Cette méthode a fait l'objet d'une étude, il y a une dizaine d'années au laboratoire de E. Cornec par C. Bachaud (Diplôme d'Etudes supérieures — Strasbourg, 1925). Comme cet auteur l'a signalé, la méthode de dissolution est moins précise que la méthode analytique, mais elle a l'avantage d'être très rapide.

L'analyse thermique des solutions utilise le dispositif suivant . la solution (dix cm^3) est placée dans un tube en verre pyrex de deux cm. de diamètre, fermé par un bouchon livrant passage à un thermomètre et à un agitateur spiralé, en pyrex. Le tube contenant la solution est placé dans un tube de même axe, de manière à ménager un faible matelas d'air d'environ 1 mm. d'épaisseur. L'ensemble formé par ces deux tubes est

supporté à l'intérieur d'un long tube de verre de même axe ce qui ménage un nouveau matelas d'air ; ce dernier a une épaisseur de 5 mm. L'agitation dans le tube cryoscopique se fait mécaniquement par un dispositif à excentrique ; elle est régulière et se produit à la fréquence de une montée et une descente de la spirale par seconde.

L'ensemble formé par le tube cryoscopique et ses deux enveloppes est immergé dans un bain réfrigérant de manière que le niveau de ce liquide dépasse de 8 à 10 cm. l'extrémité supérieure du tube cryoscopique. Le bain réfrigérant est de l'acétone contenu dans un vase Dewar de 1,5 litre. La source de froid est fournie par un mélange de neige carbonique et d'acétone placé dans un vase Dewar ; sa température est d'environ —70°. Un circuit comprenant un serpentin de cuivre, immergé dans la source froide, et une petite pompe aspirante et foulante assure la circulation de l'acétone d'un vase Dewar à l'autre. La pompe est traversée par l'acétone allant à la source froide. Le débit de la pompe est réglé de manière à maintenir la température du bain réfrigérant dans lequel est immergé le tube cryoscopique protégé par ses deux enveloppes à une température inférieure d'une dizaine de degrés à la plus basse température utile. La température du bain est constante à 0°5 près.

On utilise des thermomètres au mercure, gradués suivant les cas en dixièmes ou en vingtièmes de degré. Ils sont contrôlés par comparaison avec un excellent thermomètre de précision, muni d'une fiche d'essais délivrée par la « Thüringisches Staatsprüfamt » (graduation au 1/20 de degré, de +10° à —30°) dans les conditions d'utilisation. Le zéro du thermomètre de contrôle a été vérifié.

Remarque. — Nous avons eu entre les mains de nombreux thermomètres vendus comme instruments de précision dont la graduation comporte une erreur linéairement croissante à mesure que la température s'abaisse à partir de —10° environ. L'erreur atteint souvent —1° à la température de —30°.

COURBE DES POINTS DE GLACE

Considérons une isotherme de solubilité d'un système formé par deux sels et l'eau (ligne ACB, Fig. 1). Pour simplifier nous supposons que les phases solides sont les sels anhydres.

purs. L'isotherme a deux branches dont l'intersection correspond à la solution en équilibre avec les deux sels. Nous supposons de plus que cette solution reste saturée des deux sels lorsque la température s'abaisse. La ligne d'eutexie (DEF) est aussi formée de deux branches. Joignons le point E au sommet du triangle qui représente le sel S_I et au sommet qui représente le sel S_{II}. Les droites correspondantes coupent l'isotherme aux points G et H.

Refroidissons une solution saturée ; elle reste saturée et dépose du sel S_I si le point figurant cette solution est situé sur la branche AC, ou du sel S_{II} si ce point est sur la branche BC. La glace commence à apparaître à une température comprise entre la température d'eutexie du sel S_I et la température d'eutexie ternaire si le point figurant la solution initiale est situé sur le tronçon AG, ou à une température comprise entre la température d'eutexie du sel S_{II} et la température d'eutexie ternaire si le point figuratif est situé sur le tronçon BH. Les solutions figurées par un point appartenant aux tronçons GC et HC ont une température de congélation fixe, c'est la température d'eutexie ternaire θ.

Si l'on porte la température de congélation commençante (température de glace) en ordonnée, et en abcisse la composition centisémale de l'extrait-sec de la solution saturée à la température choisie, on peut faire correspondre un point à toute solution. Nous le nommons le *point de glace* de la solution. La courbe des points de glace relative à l'isotherme considérée est formée de trois branches (*aghb*, Fig. 1) ; l'une de ces branches est rectiligne. Les points *g* et *h*, qui limitent la branche rectiligne correspondent aux points G et H de l'isotherme.

DÉTERMINATION INDIRECTE DE LA COMPOSITION DE L'EUTECTIQUE TERNAIRE

On porte en abscisse la composition centisémale de l'extrait-sec des solutions saturées à la température considérée ; le pourcentage du sel S_I dans les mêmes solutions (g. p. 100 g.) porté en ordonnée donne la courbe I ; le pourcentage du sel S_{II} donne de même la courbe II.

La courbe I permet de déterminer, par interpolation, les ordonnées OG_y et PH_y des points G et H de l'isotherme. De même, la courbe II donne les abcisses OG_x et PH_x des points G et H. Connaissant les points G et H, l'intersection des droites GS_I et HS_{II} donne le point d'eutexie.

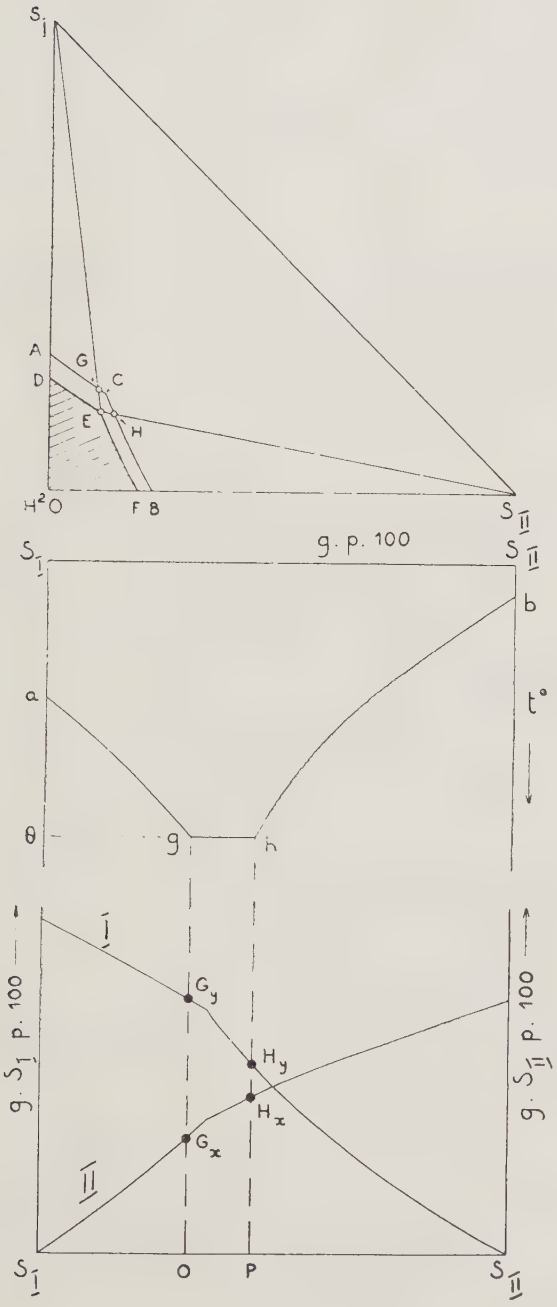
S I
A
G
D
C
E
H
H²O
F B
S II
g. p. 100
S I
S II
b
a
t°
θ
g
h
I
II
G y
H y
H x
G x
g. S I p. 100
g. S II p. 100
S I
O
P
S II

Fig. 1

Il est donc possible d'obtenir la composition de l'eutectique ternaire à l'aide de mesures de solubilité (une isotherme) et d'analyses thermiques (une courbe des points de glace). On évite le prélèvement de la solution en équilibre avec le mélange eutectique, opération toujours délicate, source de graves erreurs si la température d'eutexie est basse. Cette méthode, qui est sûre, est utilisée pour tous les eutectiques ternaires rencontrés dans ce travail.

A toute isotherme de solubilité correspond une ligne des points de glace. La longueur de la partie rectiligne de cette dernière ligne est d'autant plus grande que la température de l'isotherme correspondante est plus élevée. (Nous laissons de côté l'intervention des phénomènes d'ébullition). Elle est réduite à un point pour l'isotherme de la température d'eutexie ternaire, réduite elle aussi à un point.

Chaque isotherme et la courbe des points de glace correspondante permettent une détermination de la composition de l'eutectique. Les nombres obtenus sont en bon accord. Il n'en est pas ainsi lorsque les phases solides ne sont pas les sels purs mais deux séries de solutions solides. L'incohérence des nombres obtenus permet de conclure à l'existence de deux séries de cristaux-mixtes.

Dans le cas où les deux solides seraient deux sels hydratés, le point d'eutexie serait obtenu par l'intersection des droites joignant les points G et H non plus aux sommets du triangle mais aux points des côtés H^2O-S_I et H^2O-S_{II} figurant ces hydrates.

La figure précédente (1) se rapporte au système H^2O-ClK-N^3K (Voir, chapitre II, page 18).

A titre d'indication, la méthode indirecte exposée ci-dessus donne les nombres suivants pour l'eutectique glace + NO^3K + ClK (isotherme de + 20° et courbe des points de glace correspondante) :

ClK : 4,4 g. p. 100 NO^3K : 19,1 g. p. 100

On trouve par extrapolation pour la température d'eutexie (—11°6) en utilisant la ligne des solutions saturées de nitrate et de chlorure de potassium tracée à l'aide des données de Cornec et Hering (103) (mesures à 100°, 75°, 50°, 25°, 0°) les nombres :

ClK : 4,5 NO^3K : 19,2 g. p. 100 g.

CHAPITRE I

ISOCYANATE ET THIOCYANATE DE POTASSIUM

PRÉPARATION DES SELS

Isocyanate. — Ce sel se transforme en solution aqueuse. Le phénomène, relativement compliqué, a été étudié par O. et I. Masson (1) ; la réaction première revient à une hydrolyse de l'ion isocyanate :

$$CNO^- + 2\ HOH \longrightarrow CO^3NH^{4-}$$

Elle est autocatalysée par l'ion CO^3NH^{4-} formé. Par suite, la préparation de l'isocyanate à l'état de pureté est délicate en milieu aqueux. L'hydrolyse est fortement retardée en présence d'alcool [Cranston] (2).

Nous préparons l'isocyanate en oxydant du ferrocyanure de potassium par du bichromate de potassium, réaction indiquée par Erdmann (3) et Bell (4). Les deux sels finement pulvérisés sont desséchés soigneusement puis mélangés intimement. Le mélange est versé par petites quantités dans une capsule de fer, chauffée aux environs de 400°. La réaction est assez vive et la masse fuse. Après refroidissement, le produit est traité par une solution hydroalcoolique, vers 60°, renfermant 70 g. d'alcool éthylique, 15 g. d'alcool méthylique et 15 g. d'eau. Après agitation, le résidu est séparé par filtration ; il est formé principalement d'oxyde chromique et d'oxydes de fer. La solution est refroidie jusqu'aux environs de —10° en l'agitant. Elle abandonne un dépôt cristallin blanc d'isocyanate que l'on essore rapidement. La solution mère est réchauffée, puis utilisée pour une nouvelle extraction du résidu précédent et l'opération est répétée une nouvelle fois.

Après essorage, l'isocyanate est trituré avec de l'alcool dilué par de l'éther, essoré à nouveau, puis claircé par le mélange

alcool-éther. On fait un nouveau traitement avec de l'éther pur.

Le sel préparé ainsi renferme environ 1,2 g. p. 100 d'impuretés, potasse et carbonate surtout. Il est purifié par dissolution vers 60° dans le liquide hydroalcoolique utilisé pour l'extraction, puis reprécipitation par refroidissement à —10°, essorage et clairçage au mélange alcool-éther.

Après trois purifications, conduites d'une manière identique, l'isocyanate ne renferme plus que 0,15 p. 100 environ d'impuretés. Il est pratiquement exempt de carbonate ; en effet, l'eau de baryte ne produit aucun louche à la température ordinaire avant plusieurs heures.

L'isocyanate est séché à la température ordinaire dans le vide par de la chaux, jusqu'à poids constant. Il doit être conservé à l'abri complet de l'humidité en vase scellé.

Au cours de la préparation et de la purification qui suit, les différentes manipulations doivent être conduites aussi rapidement que possible, sinon une hydrolyse appréciable se produit.

La composition du mélange hydroalcoolique utilisé pour dissoudre l'isocyanate est choisie empyriquement de manière à favoriser la précipitation du sel par refroidissement en augmentant la variation de solubilité.

Thiocyanate. — Le sel utilisé est un produit « Prolabo, pour analyses » ; il contient, quand il est sec, environ 0,5 g. p. 100 d'impuretés variées, surtout du chlorure et du sulfate. Nous le purifions par recristallisation. Il est commode d'opérer de la manière suivante :

Le produit commercial est dissous dans de l'eau jusqu'à saturation aux environs de 60°. Après filtration, la solution est évaporée sous pression réduite, à la même température, de manière à recueillir les 4/5 du sel mis en solution. Deux nouvelles opérations donnent un sel de grande pureté, après essorage et clairçage, puis séchage progressif jusqu'à 150°. Le sel, qui est très hygroscopique, doit être conservé à l'abri de l'humidité, en vase scellé de préférence.

Remarques. — 1) Par suite de la faible variation de solubilité du thiocyanate avec la température (voir : Appendice p. 78) une recristallisation du sel par dissolution dans de l'eau suivie de refroidissement serait peu efficace pour la purification et de mauvais rendement.

2) On recommande généralement de purifier le thiocyanate de potassium par recristallisation au sein de l'alcool éthylique [Wrzesnewsky] (5), [Milbauer] (6). L'emploi de l'alcool n'est pas indispensable et ne présente aucun avantage sur la recristallisation au sein de l'eau par évaporation partielle de la solution.

3) Kolthoff et Lingane (7) recommandent, dans un travail récent, l'emploi du thiocyanate de potassium comme substance étalon et étudient en détail la purification de ce sel. D'après ces auteurs, les dernières traces d'eau ne sont éliminées que par une fusion du sel. Cette opération nous paraît superflue, si le sel est maintenu à 150° un temps suffisant ; elle est d'ailleurs dangereuse, puisque, d'après les mêmes auteurs, une fusion prolongée entraîne une augmentation de poids du sel.

2) DOSAGES

Solutions monosalines. — Une solution de thiocyanate ne renfermant pas d'isocyanate est additionnée d'une solution de nitrate d'argent en excès à la température ordinaire, d'une manière progressive, en agitant vivement. Le précipité dense de thiocyanate d'argent formé est recueilli sur un creuset avec plaque filtrante, lavé à l'eau, puis à l'alcool, séché vers 120° et pesé. Il est possible d'opérer par voie volumétrique : la solution de nitrate d'argent a un titre connu (N/10) ; la précipitation est faite dans un ballon jaugé et une partie aliquote du liquide clair est titrée par une solution de thiocyanate de potassium (N/10) à l'aide d'alun de fer et d'ammonium comme indicateur. Les résultats obtenus par les deux méthodes s'accordent étroitement, l'écart maximum est inférieur à 1 p. 1000 ; aussi bien en solution neutre qu'en solution acide (acidité maximum 1 N). Il n'est donc pas nécessaire d'aciduler, contrairement aux indications courantes (Boll et Leroide) (8). De plus, le nombre trouvé par dosage et le nombre obtenu par pesée directe du thiocyanate coïncident à moins de 1/1000 près, ce qui vérifie la pureté du sel.

L'isocyanate est dosé volumétriquement d'une manière analogue à celle utilisée pour le thiocyanate, mais il est indispensable d'opérer en solution neutre, l'isocyanate d'argent étant soluble dans l'acide azotique même dilué. Ici encore, le nombre trouvé par dosage est en bon accord avec le nombre obtenu par pesée directe de notre sel. L'écart est inférieur à 0,15 p. 100, ce qui correspond à 99,85 CNOK p. 100. Un sel préparé suivant les indications d'Erdmann (3) donne à peine

98,8 ; un produit livré par « Prolabo » ne dépasse pas 97. Le dosage de l'isocyanate est donc possible par voie volumétrique ; une analyse élémentaire avec dosage du carbone et de l'azote est vraiment superflue, contrairement à l'opinion généralement exprimée (voir en particulier : Boll et Leroide, p. 105) (8).

Remarque. — L'isocyanate d'argent se décompose facilement sous l'action de la chaleur en laissant finalement un résidu d'argent. La perte de poids est déjà rapidement appréciable à 80°. Ce phénomène, signalé dès 1899 par Lemoult (10) empêche de doser gravimétriquement l'isocyanate à l'état de sel d'argent.

Solutions bisalines. — Un premier dosage volumétrique en solution neutre par précipitation du thiocyanate et de l'isocyanate d'argent suivi d'un titrage de l'excès d'argent utilisé donne la somme des deux sels. Un second dosage volumétrique conduit d'une manière analogue mais en solution acide (NO^3H 0,25 N), donne le thiocyanate seul. L'isocyanate s'obtient par différence.

Le tableau suivant rassemble les résultats de quelques essais :

1° Dosage du thiocyanate en présence d'isocyanate (solution acide).

G. OCNK	NO^3Ag 0,1 N		G. SCNK		$\frac{SCNK}{OCNK}$	Erreur
	théorique (cm3)	utilisé	théorique	trouvé		p. 100
0,0504	40	40,05	0,3886	0,3887	7,7	+0,14
0,1008	20	20,03	0,1943	0,1936	1,9	+0,12
0,3024	5	5,04	0,0486	0,0489	0,15	+0,70

2° Dosage du thiocyanate et de l'isocyanate.

NO^3Ag 0,1N		G. SCNK		Erreur	G. OCNK		Erreur
neutre (cm3)	acide	théorique	trouvé	p. 100	théorique	trouvé	p. 100
46,24	40,05	0,3886	0,3887	+0,14	0,0504	0,0502	—0,34
32,40	20,03	0,1943	0,1946	+0,12	0,1008	0,1002	—0,6
42,07	5,04	0,0486	0,0489	+0,70	0,3024	0,3003	—0,7

Ces nombres, du même ordre de grandeur que ceux de la pratique, montrent que le résultat du dosage est en excès pour le thiocyanate et en défaut pour l'isocyanate. L'approximation est suffisante pour une étude comparative des deux sels.

3) ISOTHERME DE 0°

Le mélange de thiocyanate et d'isocyanate, de composition connue par pesée des sels purs, est additionné d'une quantité convenable d'eau de manière à avoir la dissolution complète aux environs de 10°. Le tube renfermant la solution est placé dans le thermostat à 0°. Une précipitation cristalline se fait. Après établissement de l'équilibre, la solution est prélevée pour l'analyse, à l'aide d'une pipette densimètre et les cristaux sont séparés par un filtre de verre poreux refroidi à 0°.

En opérant de cette manière, les points correspondants aux solutions saturées donnent la ligne ACB (Fig. 2), formée de deux branches. Les droites « solution-reste » relatives à la branche AC convergent au sommet du triangle qui représente le thiocyanate anhydre. Pour la branche CB, les droites « solution-reste » convergent au sommet du triangle qui représente l'isocyanate anhydre. Par suite, les phases solides sont uniquement les sels purs SCNK et OCNK. Il existe une solution saturée des deux sels anhydres (point C). La solubilité de l'isocyanate est fortement abaissée par addition de thiocyanate : 37,4 g. p. 100, eau pure - 8,4, solution saturée des deux sels. Au contraire, la solubilité du thiocyanate est peu influencée par l'isocyanate ; elle passe seulement de 68,3 à 64,7 g. p. 100.

D'après un travail récent, (spectres de Laue), la structure cristalline du thiocyanate de potassium et celle de l'isocyanate présentent une analogie étroite [Klug)] (11). L'absence de cristaux mixtes entre ces deux sels ne doit pas surprendre cependant, le thiocyanate anhydre cristallise à basse température dans le système orthorhombique avec holoédrie [Goszner] (12) et l'isocyanate dans le système quadratique [Groth] (13).

Le sel OCNK, d'après Pascal (14) est un isocyanate (O=C=N—K) ; la part contributive du groupement (OCN) dans la susceptibilité magnétique moléculaire est $-19{,}2\times10^{-6}$, valeur pratiquement identique à celle du groupement O=C=N— dans l'isocyanate d'éthyle ($-18{,}95\times10^{-6}$) ou dans l'isocyanate de phényle ($-19{,}2\times10^{-6}$).

Récemment, Courty (15) a été conduit à la suite d'une étude magnétique du thiocyanate d'ammonium à admettre les formules :

S=C=N—NH^4, S=C=N—H, S=C=N—K.

Le sel SCNK serait donc un isothiocyanate et, par suite, sa constitution chimique serait analogue à celle de l'isocyanate O=C=N—K ; un atome de soufre ayant simplement pris la place d'un atome d'oxygène. Cette conclusion s'oppose à ce qui était admis antérieurement : le sel SCNK, comme tous les thiocyanates métalliques, était considéré comme dérivant de l'acide thiocyanique HS—C=N. Voir, en particulier : Moureu (88).

Si l'agitation de la solution et des cristaux est prolongée un temps suffisant, un phénomène nouveau intervient. La densité des solutions riches en thiocyanate s'abaisse et se fixe à une nouvelle valeur ; il en est de même de la concentration. Les points correspondants donnent la courbe DEF (Fig. 2).

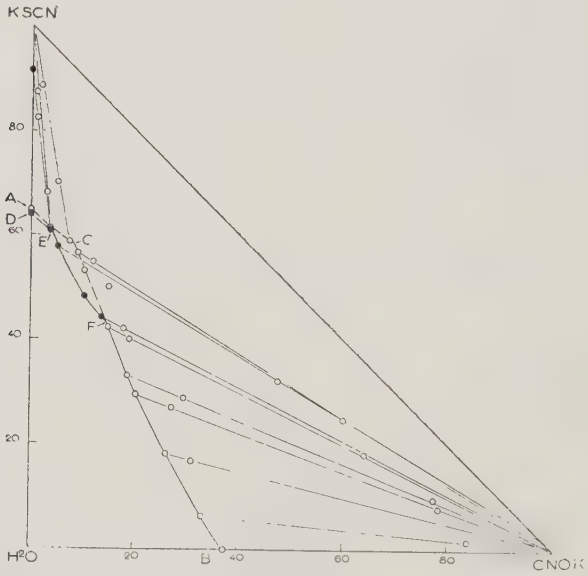

Fig. 2

Les droites « solution—reste » relatives à la branche DE vont converger au point du côté H^2O — SCNK d'ordonnée 91,5, ce qui correspond à 1/2 mol. g. d'eau pour 1 mol. g. de thiocyanate. La phase solide relative à la branche DE est donc l'hémihydrate SCNK, $1/2H^2O$, phase solide plus stable que le sel anhydre SCNK. Par suite, toute la branche AC du sel anhydre correspond à des équilibres métastables.

Nous verrons (Appendice, p. 69) — système H^2O — SCNK — que le thiocyanate forme deux hydrates pauvres en eau :

SCNK,$\frac{1}{2}H^2O$ et SCNK,$\frac{4}{5}H^2O$. L'hémihydrate est stable depuis —29°5 (eutexie) à +6°8 (transition) ; l'hydrate SCNK, $\frac{4}{5}H^2O$ ne peut pas subsister au-dessus de —17°75. Nous venons de montrer que l'hémihydrate existe à 0° en présence d'isocyanate de potassium.

La branche AC du sel anhydre est inaccessible si des germes de l'hémihydrate sont présents. On obtient directement les équilibres relatifs à la branche DE. Ces derniers n'ont pas été perturbés par une agitation prolongée ; on peut les considérer comme stables.

Les droites « solution—reste » relatives à la branche EF coupent l'hypoténuse du triangle de référence au voisinage du sommet représentant l'isocyanate, sans converger en un même point. Ce fait peut s'interpréter par la formation de cristaux mixtes entre l'hémihydrate du thiocyanate et l'isocyanate anhydre. Ces cristaux mixtes seraient toujours très pauvres en thiocyanate ; à la limite (solution E) ils renfermeraient encore 97 p. 100 d'isocyanate alors que la solution n'en renferme plus que 6,5 p. 100. Bien que l'ordre de grandeur des phénomènes soit bien supérieur à l'erreur habituelle, nous nous sommes demandés si la branche E F ne pouvait pas être attribuée à une nouvelle variété d'isocyanate anhydre. Il nous a été impossible de la mettre en évidence malgré des expériences nombreuses et variées (analyses thermiques et dilatométriques).

4) COURBE DES POINTS DE GLACE

Les solutions saturées à 0° (isotherme ACB) sont refroidies très lentement. On porte la température à laquelle la glace commence à apparaître en ordonnée (Fig. 3) et la composition centésimale de l'extrait sec en abscisse. La courbe des points de glace correspondant à l'isotherme de 0° (absence de germes de l'hémihydrate SCNK,$\frac{1}{2}H^2O$) est formée de trois branches. L'une, GI, correspond aux solutions saturées de thiocyanate qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées d'isocyanate ; elle part du point G qui représente l'eutectique glace + SCNK, dont la température est —33°2. La branche HI correspond aux solutions saturées d'isocyanate qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées de thiocyanate ; le point H représente l'eutectique glace+OCNK, température —17°6.

Le nombre indiqué antérieurement par Lewis et Brighton (89) —18°1, nous paraît trop bas, en raison probablement d'une hydrolyse partielle, inévitable si des précautions particulières ne sont pas prises. La partie rectiligne IJ correspond aux solutions, saturées à 0° d'isocyanate ou de thiocyanate, qui, au refroidissement, deviennent saturées de l'autre sel avant que la glace apparaisse. Pour toutes ces solutions, la température de glace est celle de l'eutectique ternaire glace+SCNK+OCNK : —36°0.

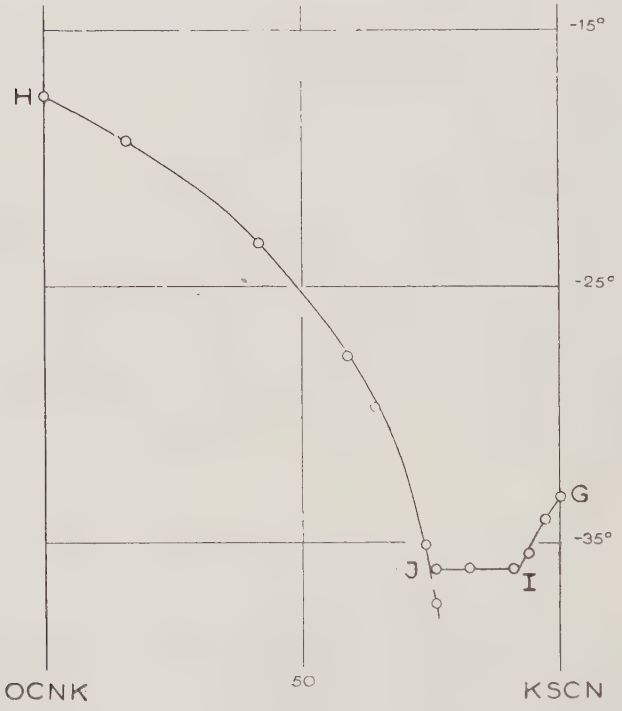

Fig. 3

L'équilibre correspondant à cet eutectique est métastable. En effet, il est possible d'observer, au cours du refroidissement, une remontée brusque de la température, qui baisse ensuite à nouveau et donne un palier à —34°, avec solidification complète. Ce phénomène, qui se produit souvent spontanément, commence généralement au-dessus de —36°. Il est produit

par la formation de l'hémihydrate du thiocyanate. On peut le provoquer en apportant un germe de cet hydrate

La détermination indirecte de la composition de l'eutectique glace + SCNK + OCNK à l'aide de l'isotherme de 0° et de la ligne des points de glace (voir p. 6) correspondante donne :

SCNK : 57,5 g. p. 100 ; OCNK : 6,2 g. p. 100

Les nombres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau I :

Tableau I

Composition des solutions saturées à 0° G. p. 100 g. OCNK	SCNK	G. p. 100 g. d'extrait-sec SCNK	Densité	Phases solides	Temp. de glace
0	63,9	93,9	1,389	SCNK, $\frac{1}{2}H^2O$	— 29°5
3,95	60,8	93,9	1,407		
5,29	57,6	91,6	1,426	Cristaux-mixtes	
10,43	48,2	82,2	1,379		
13,6	44,2	76,4	1,364		
(*) 0	64,7	100	1,396		— 33°2
(*) 4,25	60,9	93,6	1,406	SCNK	— 35°4
(*) 7,43	58,6	88,7	1,418		— 36°0
9,06	56,5	86,2	1,416		— 36°0
(*)10,3	53,0	83,7	1,401		— 36°0
15,2	42,0	73,4	1,358		— 33°4
18,7	33,1	63,9	1,326	OCNK	— 29°7
20,4	29,5	59,1	1,315		— 27°7
26,3	18,3	41,1	1,285		— 23°2
33,1	6,3	16,0	1,258		— 19°3
37,4	0	0	1,245		— 17°6

Les équilibres métastables sont désignés par un astérisque.

CHAPITRE II

CHLORURE ET AZOTURE DE POTASSIUM

1) PRÉPARATION DE L'AZOTURE DE POTASSIUM

L'azoture de potassium est préparé à partir de l'azoture de sodium qui est un produit commercial. Ce dernier est additionné d'eau de manière à former une bouillie épaisse et la température est élevée lentement jusqu'à 60°. Entre temps, de l'acide sulfurique dilué par de l'eau (2/1) est ajouté goutte à goutte. L'acide azothydrique mis en liberté se dégage ; il est recueilli, après condensation par un serpentin descendant, dans une solution de potasse maintenue au voisinage de 20°, jusqu'à neutralisation perçue par virage de phénolphtaléine.

La distillation de l'acide azothydrique doit être conduite avec précaution, un danger d'explosion étant possible. En opérant très lentement il n'est pas nécessaire de travailler sous pression réduite, comme le font Hoth et Pyl (16).

La solution d'azoture de potassium ainsi obtenue est concentrée par évaporation sous pression réduite à 50°. Le sel cristallisé, abandonné par la solution, est essoré, puis lavé et claircé par de l'alcool aqueux. Il est purifié par deux recristallisations successives après dissolution dans l'eau à 50°, répétant le traitement précédent, puis séché dans un courant d'air dont la température est élevée progressivement de 50° à 120° à mesure que la dessiccation est plus avancée.

L'azoture de potassium se conserve facilement sans altération s'il est bien sec ; il n'est pas hygroscopique. L'hydrolyse est inappréciable au cours des manipulations précédemment énumérées. Il n'en serait plus de même si les solutions étaient chauffées au voisinage de 100°, comme on le fait parfois.

La méthode que nous utilisons pour préparer l'azoture de potassium donne un sel de grande pureté ; elle nous paraît donc avantageuse. Les indications plus ou moins récentes, qui mettent en œuvre des produits moins courants, ou qui utilisent une technique plus compliquée, sont vraiment superflues. Notons seulement les travaux de Hoth et Pyl (16) — emploi d'acide silicofluorhydrique, et Günther et Meyer (17) — emploi d'acide stéarique.

2) DOSAGES

Azoture. — L'azoture est dosé volumétriquement en précipitant le sel d'argent par addition d'un excès de solution titrée d'azotate d'argent (N/10). L'azoture d'argent se dépose facilement par agitation sans donner de liqueur laiteuse. On prélève une partie aliquote de la solution claire dans laquelle on titre l'ion Ag^- en excès par une solution de thiocyanate suivant la méthode classique. Il est facile de contrôler ce dosage en opérant d'une manière indirecte : le précipité d'azoture d'argent est séparé, lavé, puis dissous dans de l'acide azotique dilué (1/4) à chaud. L'ion Ag^+ est titré par le thiocyanate. Les résultats fournis par les deux méthodes sont en bon accord comme le montrent les nombres suivants ; cependant, le dosage indirect donne des résultats légèrement meilleurs. Ce fait peut s'expliquer par une solubilité non négligeable de l'azoture d'argent en solution neutre, qui entraînerait un résultat par défaut dans le cas du dosage direct.

Azoture mis en œuvre (g.)	Azoture trouvé dosage direct	erreur p. 100	dosage indirect	erreur p. 100
0,1705	0,1699	— 0,4	0,1702	0,15
0,1918	0,1915	— 0,15	0,1917	0,05
0,3342	0,3339	— 0,09	0,3341	0,03

Remarque. — Le dosage gravimétrique de l'azoture comme sel d'argent n'est pas possible, par suite de l'instabilité de ce sel en l'absence d'eau [Copeman] (18). Il est d'usage de transformer l'azoture en chlorure d'argent [Dennis et Isham] (19), [Schmidt] (20).

Les méthodes de dosage de l'acide azothydrique proposées dans les dernières années n'ont pas été adoptées parce que, assez délicates, elles ne donnent pas, semble-t-il, une précision beaucoup plus grande que la méthode à l'argent, très

simple, que nous utilisons. Signalons donc seulement la méthode par titrage en retour au sulfate de cérium tétravalent de J. Martin (21), et l'emploi du sulfure de carbone pour catalyser l'oxydation de l'azoture par l'iode, avec mise en liberté d'azote [Feigl et Chargaff] (22).

Solutions bisalines. — Une solution renfermant de l'azoture et du chlorure est soumise à deux titrages successifs. La somme des deux sels est déterminée après précipitation par du nitrate d'argent en excès et titrage en retour par du thiocyanate. Le précipité de chlorure et d'azoture d'argent est séparé et traité par de l'acide azotique dilué (1 /4) ; seul, l'azoture se dissout. L'argent correspondant à l'azoture est déterminé par un nouveau titrage. On obtient donc l'azoture directement et le chlorure par différence. L'erreur maximum rencontrée pour des mélanges renfermant les deux sels en proportions utiles ne dépasse pas 0,2 p. 100 par défaut pour l'azoture et 0,3 p. 100 par excès pour le chlorure.

3) ISOTHERME DE 0°

Cette ligne, représentée fig. 4, est formée de deux branches. L'une AC, correspond à l'azoture de potassium anhydre, l'autre

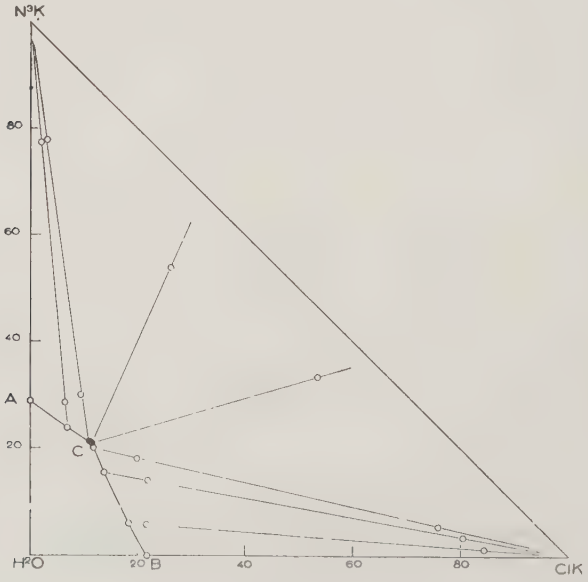

Fig. 4

BC, correspond au chlorure de potassium. Il n'existe ni cristaux mixtes ni sel double. La solubilité de chaque sel s'abaisse en présence de l'autre sel ; le phénomène est plus marqué pour le chlorure que pour l'azoture. En effet, la solubilité du chlorure s'abaisse de 21,8 (eau pure) à 11,6 g. p. 100 (solution saturée d'azoture) ; celle de l'azoture passe seulement de 28,8 (eau pure) à 21 g. p. 100 par saturation en chlorure.

4) COURBE DES POINTS DE GLACE

Les solutions saturées à 0° sont refroidies lentement ; la courbe de refroidissement de chaque solution met en évidence la température à laquelle la glace commence à apparaître. Cette température est portée en ordonnée ; la composition centisémale de l'extrait sec de la solution saturée à 0° est portée en abscisse (fig. 5). On détermine ainsi le point de glace de la solution considérée.

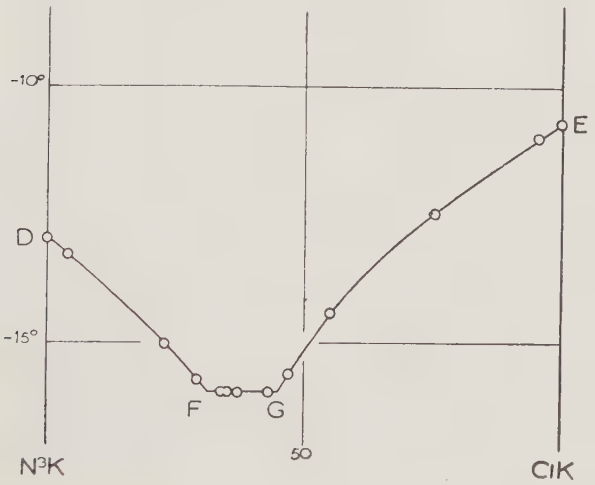

Fig. 5

La ligne des points de glace correspondant à l'isotherme de 0° est formée de trois branches. La branche DF correspond aux solutions saturées d'azoture qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées de chlorure. Elle part du point D qui représente l'eutectique binaire glace + N^3K, température —12°96 ; ce nombre est voisin de celui indiqué par Wohlgemuth (23) : —12°90. La branche EG correspond

aux solutions saturées de chlorure qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées d'azoture ; le point E représente l'eutectique glace + ClK, température —16°60, déterminé déjà par de nombreux auteurs dont Cornec et Krombach (24), —10°7, en dernier lieu, semble-t-il. La partie rectiligne FG correspond aux solutions qui deviennent saturées du deuxième sel avant d'abandonner de la glace ; les unes sont, à 0°, saturées d'azoture et les autres de chlorure. Pour toutes ces solutions, la température de glace est celle de l'eutectique ternaire glace + N^3K + ClK : —16°0. La composition de l'eutectique déterminée indirectement à l'aide de l'isotherme de 0° et de la courbe des points de glace correspondante (p. 6) est :

N^3K : 16,9 g. p. 100 ; ClK : 10,7 g. p. 100

Remarque. — Toutes les courbes de refroidissement obtenues présentent une anomalie mettant en évidence un phénomène thermique imprévu qui se manifeste lorsque tout est solidifié. La température se relève brusquement. La grandeur du phénomène est très variable, de même que sa durée ; le relèvement de la température a atteint jusqu'à 2°6.

Nous avons fait des expériences nombreuses et variées pour essayer de trouver la cause de ce phénomène sans pouvoir obtenir de résultat indiscutable. Notons seulement, qu'en absence de chlorure, l'azoture paraît manifester un phénomène analogue. A plusieurs reprises, différents mélanges de glace et d'azoture ont été maintenus à des températures allant de —20° à —80°, pendant plusieurs jours. La courbe de réchauffement de ces mélanges donnait un palier d'eutexie à une température nettement différente de la température normale, mais l'écart était toujours faible : 0°4 environ. On peut donc penser à l'existence d'un hydrate de l'azoture de potassium, qui serait la phase solide stable vers les températures avoisinant —13°. D'après nos observations, le domaine d'existence de cet hydrate doit être très petit.

L'absence de cristaux mixtes entre l'azoture et le chlorure de potassium ne doit pas surprendre, malgré les analogies physiques présentées par les deux sels. Rappelons que l'azoture cristallise dans le système quadratique [Holgerson] (25), alors que le chlorure cristallise dans le système cubique.

Les nombres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau II :

Tableau II

Composition des solutions saturées à 0°			Densité	Phases solides	Temp. de glace
G. p. 100 g.		G. p. 100 g. d'extrait-sec			
ClK	N^3K	ClK			
21,90	0	100	1,154	ClK	— 10°3
18,5	6,06	75,3	1,170		— 12°4
13,8	15,5	47,1	1,203		— 15°6
11,7	20,1	36,8	1,220		— 16°0
11,5	21,0	35,4	1,224	ClK + N^3K	— 15°9
11,5	21,0	35,5	1,224		— 16°2
11,1	21,3	34,3	1,222	N^3K	— 15°9
6,99	23,9	22,6	1,209		— 15°0
—	28,9	0	1,190		— 12°96

CHAPITRE III

CHLORURE D'AMMONIUM ET CHLORURE D'HYDRAZINIUM

1) PRÉPARATION DU CHLORURE D'HYDRAZINIUM

Le chlorure d'hydrazinium ClN^2H^5 est préparé par l'intermédiaire du sulfate acide d'hydrazinium $SO^4HN^2H^5$ que l'on peut obtenir très pur. Ce dernier sel, mis en solution dans de l'eau, est d'abord transformé en sulfate neutre d'hydrazinium $SO^4(N^2H^5)^2$ par addition de carbonate de baryum précipité en léger excès. On maintient au bain-marie, en agitant, pendant toute la durée du dégagement gazeux, formé principalement de gaz carbonique. On ajoute ensuite une solution de chlorure de baryum en quantité équivalente à celle du sulfate d'hydrazinium. Du sulfate de baryum précipite. La solution de chlorure d'hydrazinium est séparée par filtration du précipité de sulfate de baryum formé par les deux réactions successives. Avant de filtrer, il est nécessaire de maintenir le tout au bain-marie pendant plusieurs heures, sinon le précipité est difficile à séparer, d'autre part la précipitation n'est pas complète.

La solution de chlorure d'hydrazinium est ensuite concentrée par évaporation sous pression réduite au voisinage de 60°, puis refroidie vers —10°. Elle reste facilement en sursaturation ; on provoque la cristallisation par frottement. Le sel ClN^2H^5 ainsi obtenu est purifié par redissolution dans l'eau et la solution est traitée ainsi qu'il précède. Finalement, le sel est séché à 60° et conservé dans un dessiccateur contenant de la chaux.

Sulfate acide d'hydrazinium. — Ce sel, utilisé comme intermédiaire pour la préparation du chlorure d'hydrazinium, est obtenu à partir d'un excès d'ammoniaque additionné d'hypo-

chlorite. On sait que la monochloramine formée réagit sur l'ammoniaque restant pour donner du chlorure d'hydrazinium. Mais une réaction parasite intervient, qui transforme l'hydrazine en chlorure d'ammonium avec mise en liberté d'azote. Ainsi que Raschig (26) l'a indiqué, on diminue l'importance de cette réaction parasite en augmentant la viscosité du milieu ; l'addition de gomme arabique donne de bons résultats. Le chlorure d'hydrazinium qui prend naissance est donc en présence d'impuretés variées. On sépare l'hydrazine sous forme de sulfate acide $SO^4HN^2H^5$ peu soluble, par addition d'acide sulfurique, après concentration par évaporation à 60°, suivie de refroidissement à 0°. Le sulfate acide $SO^4HN^2H^5$, qui présente une grande variation de solubilité avec la température (12,58 g. p. 100 à 80° ; 2, 79 g. p. 100 à 20°) [Sommer et Weise] (27), se purifie facilement et avec un bon rendement : dissolution dans l'eau avec saturation à l'ébullition, puis refroidissement à 0°. Après trois opérations, le sulfate acide $SO^4HN^2H^5$ atteint une pureté de 99,95 p. 100 (dosage de l'acide sulfurique).

Voici les données relatives à une préparation : 1 litre d'ammoniaque à 20 g. p. 100 — addition de 50 cm^3 d'une solution de gomme arabique à 2 g. p. 100, puis 500 cm^3 d'une solution d'hypochlorite de sodium à 40 p. 100 — réduction du volume à la moitié par évaporation — refroidissement à 0° et addition de 60 cm^3 d'acide sulfurique ; après purification, on obtient environ 40 g. de sulfate acide $SO^4HN^2H^5$.

Conduites de la manière qui est indiquée, la préparation du sulfate acide d'hydrazinium, puis celle du chlorure d'hydrazinium sont faciles.

La pureté du chlorure d'hydrazinium a été contrôlée par dosages séparés du chlore et de l'hydrazine.

Signalons l'étude relativement récente de Joyner (28) sur la préparation de l'hydrazine par la méthode à la monochloramine, puis celle de Bodenstein (29) qui met en évidence l'influence catalysante des cations Cu^{++}, Fe^{++} et Co^{++} sur la réaction de destruction de l'hydrazine par la monochloramine.

Le chlorure d'ammonium utilisé est un produit « pur Poulenc, type congrès 1922 » ; il est purifié par dissolution dans de l'eau jusqu'à saturation à l'ébullition et reprécipité partiellement par refroidissement jusqu'à —10°. Apres essorage et clairçage, le sel est séché à 110° ; on le conserve dans un dessiccateur contenant de la chaux

2) DOSAGES

Solutions de chlorure d'hydrazinium. — Le dosage de l'hydrazine utilise l'oxydation par l'iode, réaction quantitative en présence de bicarbonate, indiquée dès 1902 par Stollé (30) :

$$ClN^2H^5 + 2I^2 \longrightarrow 4IH + N^2 + ClH$$

Une solution de chlorure d'hydrazinium est additionnée d'une solution de bicarbonate de sodium saturée de gaz carbonique. On ajoute une solution titrée d'iode (N/10) en présence d'empois d'amidon jusqu'à coloration persistante. La réaction est d'autant plus lente que la quantité d'hydrazine est plus faible. Une nouvelle addition de solution de bicarbonate vers la fin du dosage atténue cet inconvénient. En opérant ainsi, les résultats sont bons et concordants. A titre d'exemple, trois dosages mettant en œuvre 0 g, 3057 de chlorure d'hydrazinium ont donné respectivement : 0,3050, 0,3055 et 0,3053, soit une erreur moyenne de 0,1 p. 100 par défaut.

La méthode de Stollé, au bicarbonate, a été critiquée à différentes reprises. Nous estimons que les irrégularités observées parfois sont attribuables à la présence de carbonate neutre dans le bicarbonate, ou parfois à l'emploi d'une trop grande quantité de bicarbonate. Les modifications proposées pour la remplacer ne nous paraissent pas donner de résultats améliorés. Notons, en particulier, l'emploi d'une solution alcaline (NaOH), qui nécessite un dosage en retour par acidification après la réaction [Bray et Guy] (31), et l'usage d'une méthode électrométrique [Gilbert] (32) pour déterminer la fin de la réaction. En utilisant une solution de bicarbonate saturée de gaz carbonique, nous avons toujours obtenu des dosages satisfaisants. La quantité de bicarbonate utilisée ne dépassait jamais 1 à 2 g.

La présence du chlorure d'ammonium ne modifie pas les résultats du dosage de l'hydrazine par la méthode iodométrique en observant les précautions indiquées précédemment.

Une solution mixte de chlorure d'hydrazinium et de chlorure d'ammonium est analysée en déterminant le chlore total et l'hydrazine par deux opérations séparées ; le chlorure d'hydrazinium en résulte. On en déduit, par différence, le chlorure d'ammonium.

3) ISOTHERME DE 20°

Cette ligne (fig. 6) est formée de deux branches. Les phases solides sont les sels purs $ClNH^4$ (branche AC) et ClN^2H^5, (branche CB).

La solubilité du chlorure d'ammonium : 27,1 g. p. 100 est réduite à plus de moitié par saturation en chlorure d'hydrazinium : 10,3 g. p. 100 La solubilité du chlorure d'hydrazinium s'abaisse seulement de 61,2 à 54,3 g. p. 100 par saturation en chlorure d'ammonium.

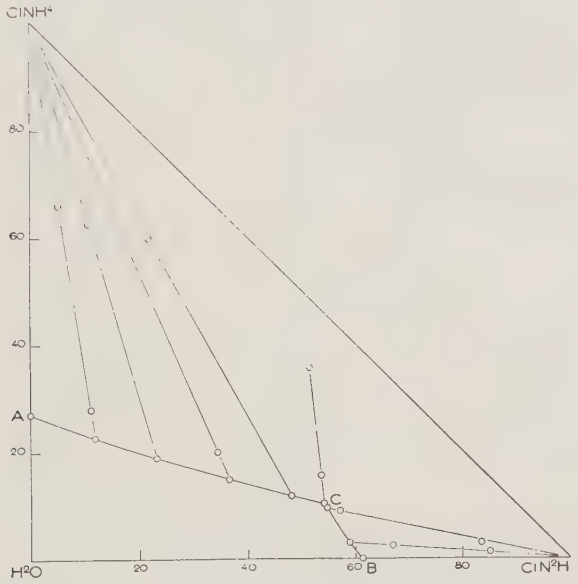

Fig. 6

4) COURBE DES POINTS DE GLACE

Les solutions saturées à 20° sont refroidies lentement. On détermine la température à laquelle la glace commence à apparaître. La courbe obtenue en portant cette température en ordonnée et la composition centésimale de l'extrait sec de la solution saturée à 20° en abscisse (fig. 7) est formée de trois parties. La branche DF correspond aux solutions saturées de chlorure d'ammonium qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées de chlorure d'hydrazinium. Elle part du point D qui correspond à l'eutectique glace+chlorure d'ammonium, température : —15°5. Ce nombre est peu différent

des nombres anciens de Guthrie (33) : —16°, de Coppet (34) : —15°8 ; il est en bon accord avec le nombre récent de Muller (35) : —15°44.

La branche EG correspond aux solutions saturées de chlorure d'hydrazinium qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées de chlorure d'ammonium. Elle part du point E qui représente l'eutectique glace+chlorure d'hydrazinium, température : —17°9.

La partie rectiligne correspond aux solutions qui deviennent saturées du deuxième sel avant que d'abandonner de la glace ; les unes de ces solutions sont saturées à 20° de chlorure d'ammonium et les autres de chlorure d'hydrazinium. Toutes ces solutions n'abandonnent pas de glace avant la température d'eutexie ternaire glace+chlorure d'ammonium+chlorure d'hydrazinium: —22°5. La composition de cet eutectique déterminée à l'aide de l'isotherme de 20° et de la courbe des points de glace correspondante (p. 3) est :

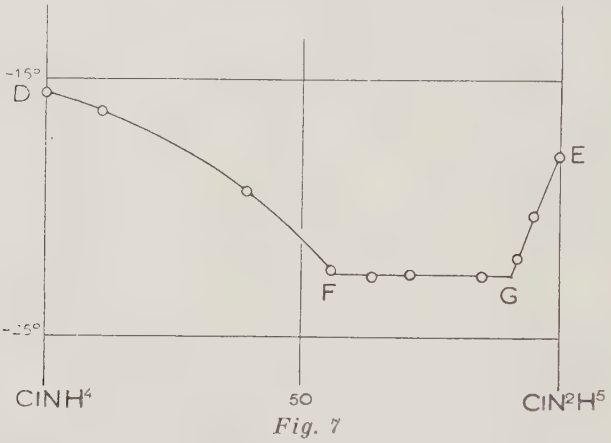

Fig. 7

$ClNH^4$: 9,9 g. p. 100 ; ClN^2H^5 : 26,9 g. p. 100.

5) DIAGRAMME THERMIQUE DU SYSTEME $ClNH^4$ — ClN^2H^5

Nous avons suivi le refroidissement par analyse thermique de mélanges de chlorure d'ammonium et de chlorure d'hydrazinium fondus afin de rechercher si des cristaux mixtes ne se formaient pas en milieu anhydre.

Le liquidus (fig. 8) est formé de deux branches : AC et CB. La courbe des durées de palier de fin de cristallisation montre que le solide correspondant à la branche AC du liquidus

est le chlorure d'hydrazinium pur. Bien que la branche du liquidus relative au chlorure d'ammonium ne soit déterminée

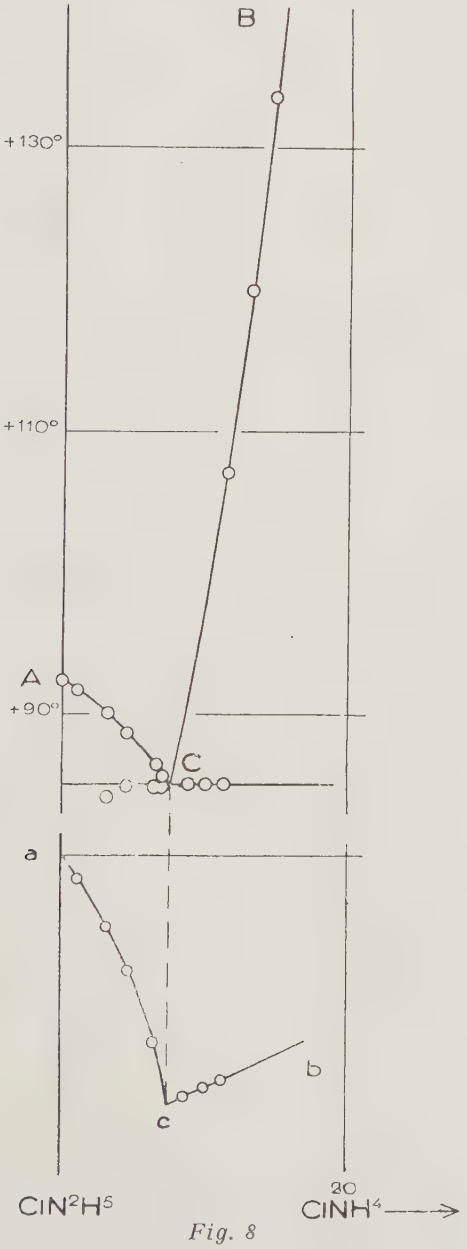

Fig. 8

que partiellement, il est certain que les sels ne donnent pas de cristaux mixtes.

Le nombre trouvé pour la température de fusion du chlorure d'hydrazinium est 92°5 ; il est plus élevé que celui indiqué par Bach (36) : 89°.

Par addition de chlorure d'ammonium, la température de fusion du chlorure d'hydrazinium s'abaisse de 92° 5 à 85°1 ; le mélange eutectique correspondant à cette dernière température renferme 92,5 g. p. 100 de chlorure d'hydrazinium.

Tableau III

Composition des solutions saturées à 20°			Densité	Phases solides	Temp. de glace
G. p. 100 g.		G. p. 100 g. d'extrait-sec			
ClN^2H^5	$ClNH^4$	ClN^2H^5			
61,3	0	100	1,240		— 17°9
58,9	3,06	95,1	1,239	ClN^2H^5	— 20°2
54,7	9,58	85,1	1,240		— 22°6
54,2	10,4	83,9	1,241	ClN^2H^5 + $ClNH^4$	— 22°5
48,2	11,8	80,3	1,221		— 22°6
36,6	14,8	71,3	1,184		— 22°5
23,2	18,9	55,2	1,142	$ClNH^4$	— 22°4
11,9	22,7	34,4	1,110		— 19°3
0	27,3	0	1,078		— 15°5

SYSTÈME ClN^2H^5-$ClNH^4$

ClN^2H^5 G. p. 100 g.	Temp. de cristal. commenç.	Temp. de cristal. finissante	Longueur du palier $\frac{m}{m}$	Phases solides
100	92°5	92°5	0	
98,9	91°8	82°1	7,3	
96,8	90°2	84°2	24,7	ClN^2H^5
95,4	88°8	84°8	38,7	
93,3	86°4	85°0	64,4	
92,9	85°7	85°0	64,2	
(*) 91,2	—	85°2	83,8	
89,9	—	85°2	80,2	
88,7	—	85°2	78,0	
88,5	107°1	—	—	$ClNH^4$
86,7	120°0	—	—	
85,3	133°5	—	—	

(*) La courbe de refroidissement des mélanges liquides pour lesquels le premier solide qui apparaît est le chlorure d'ammonium ne permet pas de déterminer d'une façon sûre la température de congélation commençante.

CHAPITRE IV

NITRATE D'AMMONIUM ET NITRATE D'HYDRAZINIUM

Comme le chlorure d'hydrazinium, le nitrate d'hydrazinium est préparé par l'intermédiaire du sulfate acide d'hydrazinium, obtenu facilement à l'état de grande pureté. Rappelons que le sulfate acide est tout d'abord transformé en sulfate neutre $SO^4 (N^2H^5)^2$ (voir p. 24).

La solution du sulfate neutre d'hydrazinium est additionnée de nitrate de baryum en quantité équivalente à celle du sulfate utilisé. Il se fait du nitrate d'hydrazinium, qui reste en solution, et du sulfate de baryum, qui précipite. La filtration est facilitée en laissant séjourner le mélange au bain-marie pendant quelques heures. La solution est concentrée par évaporation à 60° sous pression réduite jusqu'à commencement de cristallisation, puis refroidie à —5°. Le nitrate d'hydrazinium qui cristallise est séparé, essoré, puis soumis à deux recristallisations conduites comme précédemment. Le sel est lavé à l'alcool, puis séché dans un courant d'air sec à 60°, et conservé dans un dessiccateur contenant de la chaux.

Le nitrate d'ammonium utilisé est un produit « Prolabo, type congrès 1922 » soigneusement purifié.

La purification du nitrate d'ammonium s'inspire des indications précises données par Mondain-Monval (37). Le sel est dissous dans de l'eau à saturation à 100°, puis partiellement précipité par refroidissement jusqu'à —10°. Le sel est ensuite essoré, puis claircé, et séché à 90°

1) DOSAGES

La pureté du nitrate d'hydrazinium préparé est contrôlée par dosage iodométrique de l'hydrazine suivant la méthode classique de Stollé (30) en adoptant les prescriptions indiquées à propos du chlorure d'hydrazinium (voir p. 26). Rappelons seulement que l'emploi d'une solution de bicarbonate saturée de gaz carbonique permet d'obtenir de bons résultats. A titre

d'exemple, voici seulement le résultat d'une analyse, que l'on peut considérer comme courante :

$NO^3N^2H^5$ pesé : 0,3417 ;
» trouvé : 0,3414 ; différence —0,09 p. 100.

La présence de nitrate d'ammonium ne modifie pas le résultat du dosage de l'hydrazine par la méthode iodométrique. Plusieurs auteurs l'ont remarqué et nous le confirmons.

Dosage du nitrate d'ammonium. — Le dosage des sels ammoniacaux par mesure du volume d'azote dégagé lors de l'oxydation par voie humide donne de bons résultats à condition d'opérer d'une manière appropriée, sinon les nombres trouvés sont incohérents ; ils s'écartent par excès ou par défaut du nombre théorique. On explique cette divergence en admettant que la réaction n'est pas complète et qu'elle s'accompagne de réactions parasites pouvant donner naissance à des oxydes d'azote [Schilow] (38), ou même à de l'oxygène. L'hypobromite de sodium est l'oxydant de choix, mais il doit être employé à chaud. On peut opérer à froid si l'on écarte l'erreur qui subsiste par une détermination comparative au moyen d'une solution titrée de sel d'ammonium. Lunge (39) se contente même d'effectuer une correction constante qu'il fixe arbitrairement en opérant toujours au voisinage de la concentration de la solution de contrôle.

Nous dosons les sels ammoniacaux par mesure du volume d'azote dégagé en les oxydant par l'hypobromite de sodium, à la température ordinaire, après avoir établi une courbe de correction à partir d'un sel de pureté extrême (nitrate d'ammonium dans ce cas), s'étendant sur tout l'intervalle de concentration considéré : soit de 0 à 300 mg. NO^3NH^4 dans un volume de 200 cm^3. Cette courbe est reproduite dans la figure 9. On porte en abscisse la masse d'azote correspondant au volume gazeux donné par l'oxydation d'une masse connue de nitrate d'ammmonium, portée en ordonnée. La courbe est rectiligne pour sa plus grande partie ; elle s'incurve légèrement pour les faibles quantités, à partir de 75 mg. NO^3NH^4 environ. Les interpolations sont donc sûres.

La droite qui correspond à l'azote théorique est tracée en trait fin (OA). Elle coupe la courbe expérimentale, BC, au point P, dont l'ordonnée est p=150 mg. On voit que, dans les conditions expérimentales choisies, le gaz libéré par l'hypobromite est en excès sur la quantité d'azote théorique, ou en défaut, suivant que la concentration en nitrate d'ammonium

est inférieure ou supérieure à 150 mg. pour 200 cm³. La courbe empirique de correction, que nous avons établie, permet d'éliminer l'erreur et par conséquent d'utiliser avec profit l'ancienne méthode « azotométrique » signalée dès 1860 par Knop (40) et étudiée depuis par un assez grand nombre d'auteurs, dont Lunge (39) et Richter (41).

Le tableau suivant groupe les nombres se rapportant à la quantité de gaz libérée par oxydation du nitrate d'ammonium, ainsi que les nombres correspondant à la quantité d'azote théorique :

1) *Dosage du nitrate d'ammonium.*

mg. NO^3NH^4	Azote libérable		Gaz obtenu	
	mg.	cm³	mg.	cm³
15 1	2,6	2,1	4,4	3,5
31,0	5,4	4,3	7,0	5,6
56,6	9,9	7,9	11,3	9,0
80,1	14,0	11,2	14,8	11,8
95,0	16,6	13,3	17,2	13,7
114,2	20,0	16,0	20,2	16,1
154,3	27,0	21,6	26,9	21,5
210,9	36,9	29,5	36,3	29,0
279,9	49,0	39,2	47,9	38,3

(Les volumes gazeux sont mesurés dans les conditions normales de température et de pression).

Remarques. — 1) On a proposé de doser les sels ammoniacaux par oxydation avec une solution titrée d'hypochlorite, ou d'hypobromite, prise en excès et titrage en retour par iodométrie [Artmann et Skrabal] (42) ou par l'acide arsénieux [Manchot et Oberhauser] (43), afin d'éviter les erreurs de la méthode azotométrique. Le dosage par mesure du volume gazeux libéré est plus simple et plus rapide que le titrage. Il est aussi plus précis, s'il est conduit en utilisant une courbe de correction. Nous lui donnons la préférence.

2) Signalons la possibilité d'effectuer un dosage très rapide des sels ammoniacaux par acidimétrie. Une solution du sel ammoniacal est additionnée d'une quantité connue de carbonate de sodium. Le carbonate d'ammonium formé par double décomposition est éliminé par ébullition. La réaction est complète après une vingtaine de minutes ; la présence de l'ammoniac n'a pu être mise en évidence par le réactif de Nessler,

L'excès de carbonate de sodium est titré. Voici seulement quelques nombres :

$ClNH^4$			NO^3NH^4		
théorique	trouvé	erreur	théorique	trouvé	erreur
0 g, 2718	0 g, 2769	—1/300	0 g, 2834	0 g, 2823	—1/300
0 g, 3938	0 g, 3900	—1/300	0 g, 3722	0 g, 3684	—1/300

Le nombre obtenu est toujours légèrement inférieur au nombre théorique. L'erreur relative est sensiblement constante. Elle diminue si l'ébullition se fait sous pression réduite. Nous l'attribuons à une faible hydrolyse du sel d'ammonium, qui échappe ainsi à la réaction.

Dosage du nitrate d'hydrazinium. — Nous opérons par oxydation au moyen de l'hypobromite de sodium et mesurons le volume gazeux dégagé, manière analogue à celle utilisée pour le dosage du nitrate d'ammonium. Ici encore, le volume gazeux dégagé ne correspond pas à l'azote théorique. Mais l'écart est pratiquement constant, si l'on ne modifie pas le mode opératoire, et le volume gazeux obtenu est toujours plus grand que le volume théorique. On a porté, dans la figure 9, la masse de nitrate d'hydrazinium en ordonnée, et la masse d'azote théorique (droite OH) en abscisse, ou la masse d'azote correspondant au dégagement gazeux (courbe DE). La courbe expérimentale, DE, est une droite pratiquement, sensiblement parallèle à la droite théorique. Pour tout le domaine de concentration considéré (de 0 à 300 mg. dans 200 cm^3), l'écart compté en Azote entre le nombre expérimental et le nombre théorique est 1 mg,55. Ici encore, l'emploi de la courbe de correction permet un dosage précis, les interpolations étant sûres.

Notons que Williams (44) a proposé le dosage inverse, des hypochlorites par l'hydrazine, utilisant la réaction d'oxydation signalée dès 1898 par de Coninck (45).

Solutions bisalines. — On fait deux opérations : dosage de la somme des deux sels par oxydation au moyen de l'hypobromite de sodium et dosage de l'hydrazine par iodométrie, suivant la méthode de Stollé (30) (voir p. 26). Le nitrate d'ammonium s'obtient par différence.

La présence de nitrate d'hydrazinium modifie légèrement le nombre trouvé pour le nitrate d'ammonium par azotométrie. Il est nécessaire, pour obtenir des résultats précis, de faire une correction. Cette correction est faite de la manière suivante :

Un mélange de composition connue de nitrate d'hydrazinium et de nitrate d'ammonium est oxydé par l'hypobromite

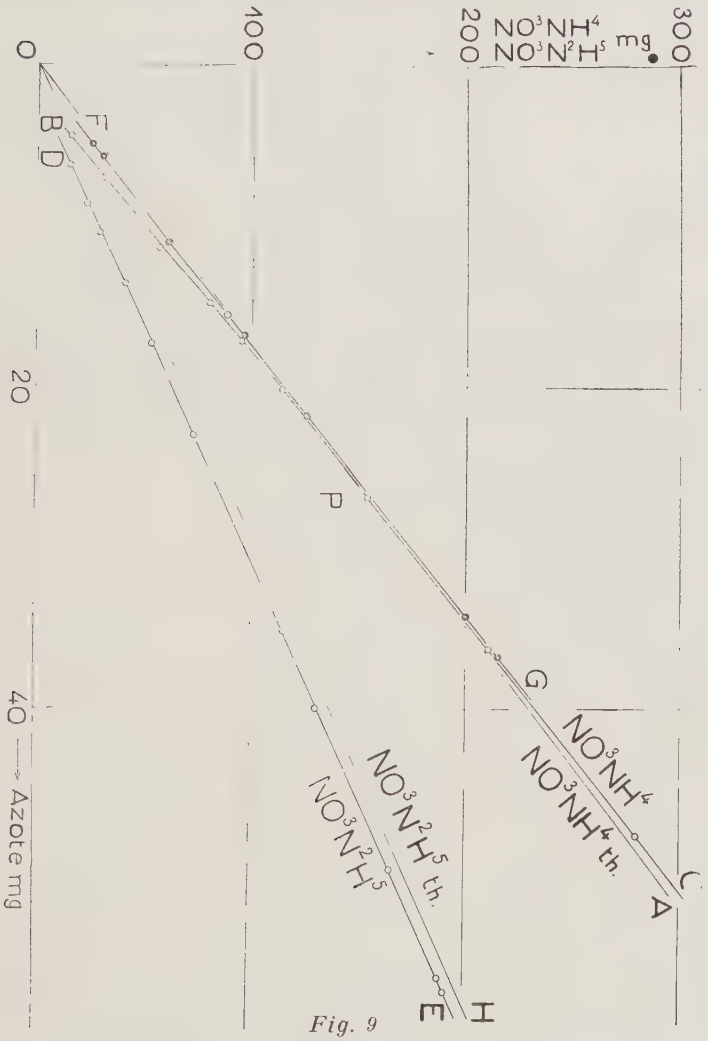

Fig. 9

de sodium ; le volume du gaz libéré est mesuré. On déduit de ce volume le volume théorique correspondant à l'azote libérable du nitrate d'hydrazinium mis en œuvre. La différence est attribuée au nitrate d'ammonium. Le nombre correspondant compté en mg. d'azote, est porté en abscisse, et la masse de nitrate d'ammonium contenue dans le mélange des deux sels est portée en ordonnée. Les points obtenus de cette manière donnent la courbe FG (fig. 9), qui est une droite. Ici encore, les interpolations sont sûres.

Tous les dosages sont faits dans des conditions expérimentales aussi voisines que possibles. En particulier, les prises d'essais sont faites de manière à obtenir un volume gazeux à peu près constant : 30 cm³.

L'azotomètre utilisé comporte le dispositif, si commode et si simple, imaginé par Ambard et Hallion (46), qui supprime l'usage du mercure et ses inconvénients (en particulier : dégagement parasite d'oxygène irrégulier et variable) : poire de caoutchouc, contenant des billes de verre, adaptée sur l'extrémité inférieure de l'appareil (fig. 10).

L'appareil d'Ambard, utilisé comme uréomètre, a une faible capacité ; le dégagement gazeux, qui ne dépasse pas 8 cm³, est mesuré dans l'appareil lui-même. Notre appareil comporte une ampoule de 150 cm³ environ, qui permet l'accès de plus grands dégagements gazeux et facilite le brassage du liquide par les billes de verre. Lorsque le dégagement gazeux, qui est de l'ordre de 30 cm³, est terminé, le gaz est chassé dans une éprouvette graduée au 1/20 cm³.

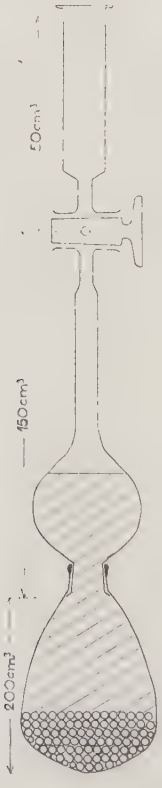

Fig. 10

2) *Dosage du nitrate d'hydrazinium*

mg. $NO^3N^2H^5$	Azote libérable		Gaz obtenu	
	mg.	cm^3	mg.	cm^3
14,5	4,3	3,4	6,2	6,0
22,4	6,6	5,3	8,6	6,9
28,9	8,5	6,8	10,4	8,3
41,2	12,1	9,7	13,7	11,0
53,3	15,7	12.6	17,4	13,9
73,0	21,5	17,2	22,9	18,4
115,1	33,9	27,1	35,2	28,1
130,4	38,4	30,7	40,0	32,0
165,6	48,8	39,0	50,1	40,1
188,6	55,6	44,4	56,8	45,4
190,7	56,2	44,9	57,7	46,1

3) *Dosage du nitrate d'ammonium en présence de nitrate d'hydrazinium*

mg. NO^3NH^4	Azote libérable		Gaz obtenu	
	mg.	cm^3	mg.	cm^3
25,0	4,3	3,5	4,9	3,9
29,9	5,2	4,2	5,7	4,6
60,4	10,5	8,5	11,0	8,8
88,4	15,5	12,4	15,5	12,4
96,5	16,9	13,5	16,8	13,4
125,5	21,9	17,5	21,8	17,4
200,0	35,0	28,0	34,3	27,4
215,2	37,7	30,1	36,8	29.4

2) ISOTHERME DE 0°

L'isotherme de 0°, représentée dans la figure 11 a deux branches, qui correspondent, l'une au nitrate d'hydrazinium (branche AC), l'autre au nitrate d'ammonium (branche CB).

La solubilité du nitrate d'hydrazinium et celle du nitrate d'ammonium sont voisines : 51,8 et 54,5 g. p. 100 g. L'addition de chaque sel abaisse la solubilité de l'autre sel. La solution saturée de nitrate d'hydrazinium et de nitrate d'ammonium

renferme 36,2 g. p. 100 g. du premier sel et 39,2 g. du second. Les deux abaissements de solubilité sont comparables 30,1 p. 100 et 28,1 respectivement. La branche du nitrate d'hydra-

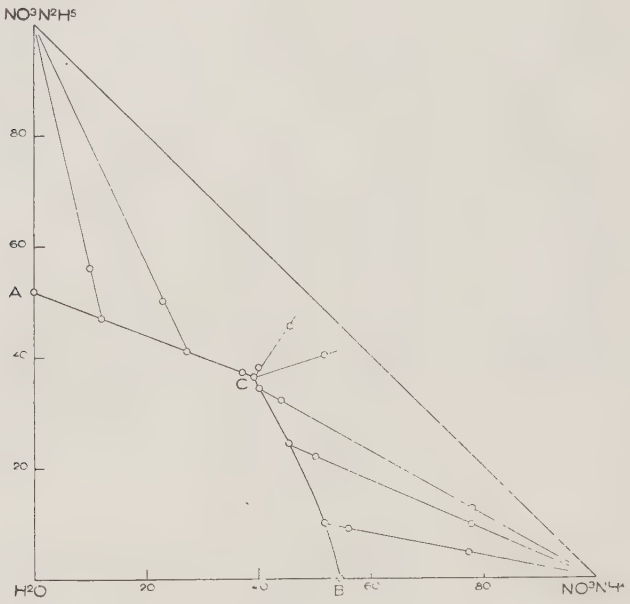

Fig. 11

zinium est rectiligne ; celle du nitrate d'ammonium est courbe et tourne sa concavité vers le sommet du triangle qui correspond à l'eau.

3) COURBE DES POINTS DE GLACE

Les solutions saturées à 0° sont refroidies lentement en suivant la marche de la température. On porte en ordonnée (fig. 12) la température à laquelle la glace commence à apparaître, et en abscisse la composition centésimale de l'extrait sec de la solution saturée à 0°. La courbe obtenue a trois branches. La branche DF correspond aux solutions saturées de nitrate d'hydrazinium qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées de nitrate d'ammonium ; elle part du point D, qui représente l'eutectique glace + $NO^3N^2H^5$, température —9°1. La branche EG correspond aux solutions, saturées de nitrate d'ammonium à 0°, qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées de nitrate d'hydrazinium ; elle part du point

E qui représente l'eutectique glace + nitrate d'ammonium, température : —16°6. Ce nombre diffère sensiblement des nombres anciens de Guthrie (47), —17°2, de Coppet (34) —17°35 : le nombre récent de Kurnakow et Rawitsch (48) —16°9 est plus rapproché. La partie rectiligne de la courbe des points de glace, FG, correspond aux solutions, saturées d'un sel à 0° : nitrate d'hydrazinium ou nitrate d'ammonium, qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées du deuxième sel. Pour toutes ces solutions, la température de glace est celle de l'eutectique glace + $NO^3N^2H^5$ + NO^3NH^4 ; cette température est —21°5. La composition de cet eutectique, déterminée graphiquement à l'aide de l'isotherme de 0° et de la courbe des points de glace correspondante est : (voir p. 6)

$NO^3N^2H^5$: 21,4 g. p. 100 g. ; NO^3NH^4 : 34,1 g. p. 100 g.

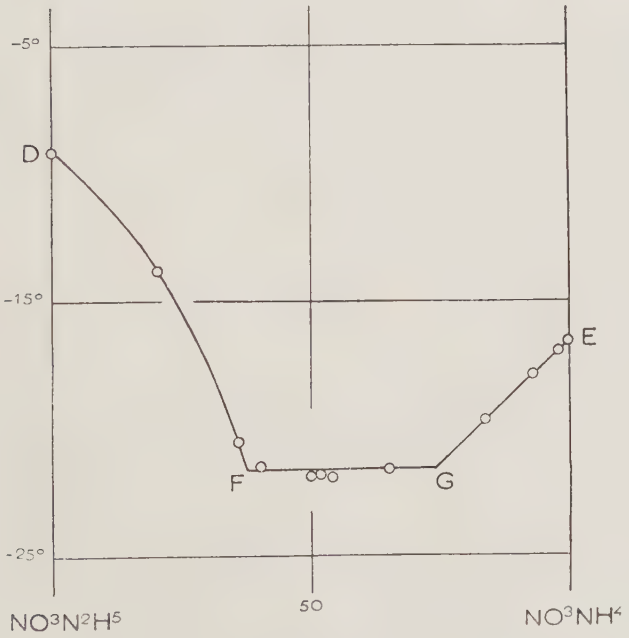

Fig. 12

Nous avons retrouvé le point de transformation connu du nitrate d'ammonium rhomboédrique en variété quadratique ; le phénomène s'observe en présence ou non de nitrate

d'hydrazinium à température fixe : —17°5. Ce nombre est plus élevé que celui indiqué par Behn (49) —18°.

Les nombres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau IV :

Tableau IV

Composition des solutions saturées à 0° G. p. 100 g. $NO^3N^2H^5$	G. p. 100 g. NO^3NH^4	G. p. 100 g. d'extrait-sec NO^3NH^4	Densité	Phases solides	Temp. de glace
0	54,54	100	1,254	NO^3NH^4	—16°6
9,92	51,8	83,9	1,292		—19°6
24,2	45,4	65,3	1,347		—21°6
34,3	40.2	54	1,386		—21°9
36,3	39,2	52	1,392	$NO^3N^2H^5$	—21°8
36,3	39,2	52	1,393	$+NO^3NH^4$	—21°8
40,8	27,3	40,1	1,355	$NO^3N^2H^5$	—21°5
46,6	12,9	20,5	1,307		—13°8
51,81	0	0	1,270		—9°1

CHAPITRE V

SULFATE DE POTASSIUM ET SÉLÉNIATE DE POTASSIUM

1) PRÉPARATION DU SÉLÉNIATE DE POTASSIUM

Nous préparons le séléniate de potassium à partir du sélénium. L'anhydride SeO^2, puis le sélénite neutre SeO^3K^2 servent d'intermédiaires.

Du sélénium est oxydé en anhydride sélénieux par de l'acide azotique à 40° Baumé. On évapore la solution au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu est repris par de l'eau, puis la solution est évaporée à nouveau jusqu'à siccité. L'anhydride SeO^2 est remis en solution, et l'acide formé est neutralisé par addition de carbonate de potassium en quantité suffisante pour former le sélénite SeO^3K^2 (rapport moléculaire $SeO^2/CO^3K^2 = 1$). La solution de sélénite est concentrée par évaporation à l'ébullition ; elle abandonne le sel anhydre SeO^3K^2, qui est séparé par filtration, puis essoré.

Le sélénite SeO^3K^2 est transformé en séléniate SeO^4K^2 par calcination dans un courant d'air au voisinage de 900°. L'oxydation est rapide, mais du sélénite peut être enrobé par du séléniate et échapper ainsi à l'oxydation. Pour éviter cet inconvénient, après une première calcination, la masse est finement pulvérisée et chauffée à nouveau dans l'air. Ce traitement est répété s'il y a lieu.

Le séléniate est purifié par dissolution dans l'eau et cristallisation partielle par évaporation à la température d'ébullition. Cette manière d'opérer est indiquée, puisque la solubilité du séléniate de potassium varie peu avec la température. En effet, l'accroissement de solubilité n'est que de 5 p. 100 environ, quand la température passe de 0° à 100° [Friend] (50), [Meyer et Aulich] (51). La solubilité est relativement élevée ; elle est de 56,16 g. p. 100 à 100° [Friend] (50). Trois recristallisations,

ainsi conduites, donnent un sel de grande pureté, tout à fait exempt de sélénite.

Le sélénium commercial utilisé comme produit de départ contient surtout du soufre et du fer. Il est purifié par dissolution dans de l'acide sulfurique à l'ébullition. Après refroidissement, la solution est diluée par de l'eau, puis traitée par un courant de gaz sulfureux. Le sélénium précipite intégralement. Il est séparé par filtration sur une plaque de verre poreux, lavé à l'eau, puis séché à 200°.

Remarques. — 1) La méthode adoptée pour préparer le séléniate nous paraît préférable à l'oxydation directe du sélénium par le carbonate de potassium, indiquée par Lenher et Wechter (52). En effet, la température élevée utilisée dans ce dernier cas (875°) entraîne une perte de sélénium. On pourrait combattre cette perte par la mise en œuvre d'un excès de carbonate, mais le sel obtenu serait très impur.

2) Le sélénite est extrait de la solution, provenant de la neutralisation de l'acide sélénieux par le carbonate de potassium, par évaporation à l'ébullition, en raison de l'allure particulière de la solubilité du sel anhydre, qui est pratiquement indépendante de la température. Janitzki (53) indique 68,53 g. p. 100 g. à 100° et 68,48 à 24°3, température de transition relative à l'équilibre :

$$SeO^3K^2 + \text{solution saturée} \rightleftarrows SeO^3K^2, 4H^2O$$

2) DOSAGES

Solutions de séléniate. — Le séléniate est dosé volumétriquement par oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore, qui libère de l'iode d'une solution d'iodure de potassium, suivant la méthode utilisée dès 1873 par Petterson (54) et reprise par Gooch et Evans (55).

Il est commode d'opérer de la manière suivante :

La solution de séléniate (un volume) additionnée d'acide chlorhydrique concentré — densité = 1,9 — (1/2 volume), est contenue dans un ballon de 250 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux relié à deux barboteurs en série. La liaison entre le réfrigérant et les barboteurs, et la liaison entre le réfrigérant et le ballon sont faites par un rodage. Le rodage inférieur est traversé par un tube plongeant dans le ballon, qui permet l'accès d'un courant gazeux. Les barboteurs contiennent une solution d'iodure de potassium ; le dernier barboteur sert de

témoin. La solution contenue dans le ballon est portée à une lente ébullition. Le chlore libéré par oxydation de l'acide chlorhydrique est entraîné par un courant de gaz carbonique pur ; Il est arrêté par le premier barboteur. De cette manière, la réduction du séléniate devient complète par déplacement de l'équilibre ; on sait, en effet, que la réaction est réversible [Sherill et Izard] (56). Si l'opération est bien conduite, aucune perte d'iode n'est observable par entraînement. On opère assez lentement : le dégagement du chlore est terminé après une demi-heure. Une tubulure branchée sur la canalisation entre le réfrigérant et le premier barboteur permet de s'en assurer. La solution d'iodure de potassium contenue dans le second barboteur ne doit pas se colorer pendant toute l'opération.

Nous avons fait quelques dosages gravimétriques. On pèse le sélénium précipité par réduction du séléniate. Le séléniate est réduit tout d'abord en sélénite par l'acide chlorhydrique, puis le sélénite est réduit en sélénium par le gaz sulfureux.

Les résultats obtenus par la méthode volumétrique sont en bon accord avec ceux fournis par la méthode gravimétrique. On peut en juger par l'exemple suivant, qui montre de plus le grand degré de pureté du séléniate que nous avons préparé :

Séléniate mis en œuvre	séléniate trouvé	
	volumétrie	gravimétrie
0 g 5346	0 g. 5340	0 g. 5339
—	0 g. 5342	0 g. 5340
0 g. 3622	0 g. 3619	0 g. 3617
—	0 g. 3619	0 g. 3616

Remarques. — 1) Le dosage du séléniate par pesée du sélénium réduit donne toujours un résultat trop faible. Cette erreur paraît imputable à une perte du métalloïde pendant le séchage qui, très difficile, doit être prolongé, malgré un lavage préliminaire à l'alcool.

2) D'après un travail tout récent de Hovorka (57), la précipitation du sélénium et sa dessiccation seraient améliorées par emploi d'une solution de gaz sulfureux dans l'acétone.

3) Nous nous bornons à signaler l'étude critique des méthodes de dosage du sélénium, faite en 1924 par Corrydon et Bray (58).

Solutions bisalines. — Une solution renfermant du séléniate et du sulfate de potassium est dosée par l'extrait sec, obtenu par évaporation à sec au bain marie puis séchage à

l'étuve à 140°, qui donne la somme des deux sels. Le séléniate est déterminé par la méthode iodométrique, après oxydation de l'acide chlorhydrique. Le sulfate s'obtient par différence.

Le dosage du séléniate n'est pas gêné par la présence du sulfate.

3) ISOTHERME DE 20°

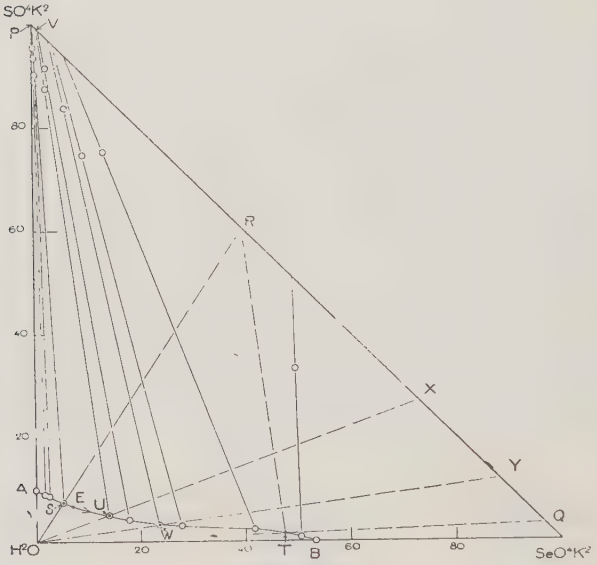

Fig. 13

Cette ligne (fig. 13) est formée d'une branche unique, AB. La phase solide est toujours une solution solide, dont la composition varie d'une manière continue, en même temps que la solution s'enrichit en sulfate, depuis le séléniate pur au sulfate pur.

Les cristaux-mixtes s'enrichissent très rapidement en sulfate ; ils sont toujours plus riches en sulfate que la solution avec laquelle ils sont en équilibre. L'écart est énorme tant que l'extrait sec de la solution renferme moins de 95 g. SeO^4K^2 p. 100, puis il s'atténue très rapidement. Ainsi, quand le pourcentage du séléniate passe pour l'extrait sec de la solution de 0 à 95 g. p. 100, il s'élève seulement pour les cristaux de 0 à 7,5 g. p. 100. La fig. 14 traduit la relation entre le pourcentage de chaque sel dans l'extrait sec de la solution (abscisse) et dans les cristaux mixtes (ordonnée).

Il n'existe pas de solution en équilibre avec des cristaux mixtes renfermant les deux sels dans le même rapport. Par

suite, les mélanges de sulfate et de séléniate de potassium peuvent être fractionnés par dissolution dans l'eau, suivie d'évaporation isothermique divisée.

Evaporation isothermique des solutions. — 1) *Evaporation non divisée** : Les cristaux formés sont laissés au contact de la solution jusqu'à la fin de l'évaporation. Le rapport des deux sels dans l'extrait sec est le même que dans la solution initiale ; le point R figure ainsi l'extrait sec de la solution S (fig. 13). Le rapport du séléniate au sulfate est plus grand pour la solution que pour les cristaux mixtes avec lesquels elle est en équilibre (point P), donc, le rapport du séléniate au sulfate augmente pour la solution à mesure que l'évaporation avance et le point correspondant à la solution se déplace sur l'isotherme de S vers B. Ce point arrive en T au moment où l'évaporation se termine. De même, le rapport du séléniate au sulfate dans les cristaux mixtes augmente à mesure que l'évaporation se poursuit ; le point qui représente les cristaux mixtes se déplace sur l'hypoténuse du triangle de référence de P (solution S) à R (solution T). L'ensemble formé par la solution et les cristaux mixtes, qui ne perd que de l'eau, est représenté par un point de la droite OS et ce point passe de S en R.

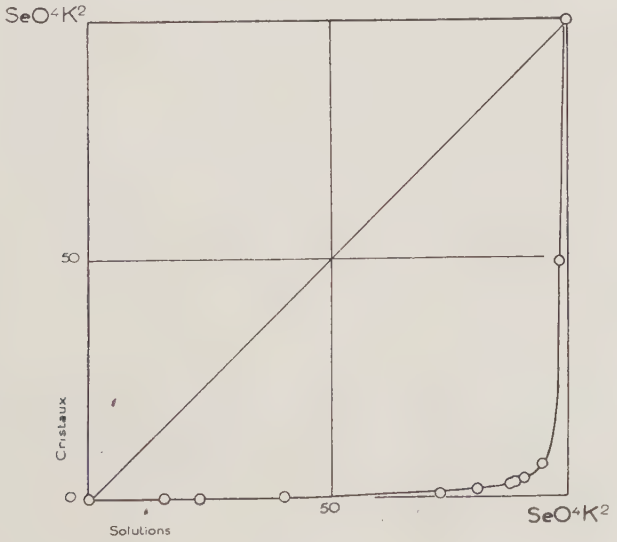

Fig. 14

(*) Les expressions heureuses : *évaporation non divisée* et *évaporation divisée* ont été utilisées par Eugène Cornec (Caliche : t. 6, p. 451, 1924-1925).

2) *Evaporation divisée* : Les cristaux formés sont retirés de la solution pendant l'évaporation. Il est généralement inutile de faire cette séparation à chaque instant ; c'est le cas, en particulier, lorsque les cristaux qui se forment ont une composition fixe pendant toute une période de l'évaporation (ce cas se présente notamment quand la phase solide est un corps pur).

Supposons, par exemple, que les cristaux sont retirés au moment où le point qui figure la solution arrive en U (fig. 13). La composition de la première fraction cristalline ainsi obtenue correspond au point V. La solution résiduelle, U, donnerait, par évaporation non divisée, un extrait sec figuré par le point X ; cet extrait sec est plus riche en séléniate que celui correspondant à la solution initiale S (point R, évaporation non divisée). Une nouvelle séparation des cristaux laisse une solution de point figuratif W, par exemple, dont l'extrait sec, point Y, est plus riche encore en séléniate que celui de la solution U. On voit que les fractions cristallines extraites successivement sont de plus en plus riches en séléniate. Il est possible d'aboutir au séléniate pur, si le nombre des fractionnements est suffisant.

La figure 14 montre que le dépôt cristallin est formé de sulfate pratiquement pur tant que la solution initiale renferme moins de 50 g. p. 100 environ de séléniate, en laissant l'eau de côté, ce qui correspond à 7,2 g. SeO^4K^2 p. 100 en composition globale (point E, fig. 13). Il est donc indiqué de laisser les cristaux s'accumuler au contact de la solution mère, et d'extraire le sulfate pratiquement pur ainsi déposé lorsque la concentration du séléniate dans cette solution atteint 7,2 g. p. 100. Ce moment est facile à saisir par des mesures de densité. En effet, la densité de la solution saturée passe de 1,082 à 1,134 quand la concentration du séléniate augmente de 0 à 7,2 g. p. 100.

Par suite, du sulfate de potassium contenant comme impureté du séléniate de potassium peut être purifié facilement par dissolution dans l'eau suivie d'évaporation de la solution à 20°, en séparant les cristaux de sulfate pratiquement pur, qui se déposent tout d'abord.

4) COURBE DES POINTS DE GLACE

Les solutions saturées à 20°, utilisées pour déterminer l'isotherme de solubilité, sont refroidies lentement. A une cer-

taine température, elles commencent à abandonner de la glace. Cette température est celle de l'eutectique pour les deux solutions monosalines :

—1°58 pour la solution saturée de sulfate de potassium — eutectique : glace + SO^4K^2 ;

—31°0 pour la solution saturée de séléniate de potassium — eutectique : glace + SeO^4K^2.

On porte en ordonnée la température à laquelle la glace commence à apparaître, et en abscisse la composition centésimale de l'extrait sec de la solution correspondante, qui est saturée à 20° (fig. 15). La courbe des points de glace, ainsi ob-

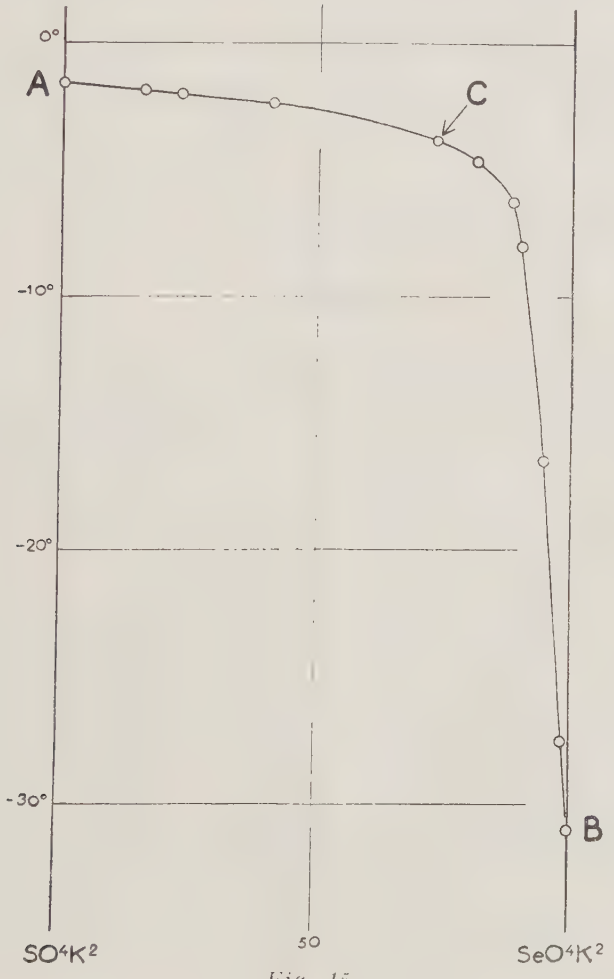

Fig. 15

tenue, est formée d'une seule branche. Par suite, le séléniate et le sulfate de potassium se déposent à l'état de cristaux mixtes par refroidissement des solutions jusqu'aux plus basses températures accessibles.

La température de glace s'abaisse tout d'abord lentement à mesure que la solution est plus riche en séléniate, puis l'abaissement est très rapide. Ainsi, la solution, saturée à 20° qui renferme 14,3 g. SeO^4K^2 et 5,08 g. SO^4K^2 (point U, fig. 13) abandonne la glace à partir de —3°7 (point C, fig. 15).

La miscibilité complète du sulfate et du séléniate de potassium par cristallisation à partir des solutions aqueuses accentue l'analogie entre les deux sels. I 'un et l'autre cristallisent dans le système orthorhombique. Des études par spectres de rayons X ont montré que les structures cristallines sont très voisines [Koch-Holm et Schönfeld] (59), [Herrmann et Büssen] (60).

Les nombres expérimentaux qui se rapportent à ce chapitre sont rassemblés dans le tableau V.

Tableau V

Composition des solutions saturées à 20° G. p. 100 g. SeO^4K^2	SO^4K^2	G. p. 100 g. d'extrait sec SeO^4K^2	Densité	Composition des cristaux mixtes G. SeO^4K^2 p. 100	Temp. de glace
53,4	0	100	1,619	100	—31°0
50,5	0,84	98,4	1,583	49,3	—27°5
41,7	2,42	94,5	1,463	6,10	—16°5
27,8	3,06	90,1	1,300	3,92	— 8°0
23,6	3,16	88,2	1,252	3,18	— 6°2
23,5	3,26	87,9	1,252	2,67	— 6°2
17,8	4,19	81,0	1,200	1,24	— 4°6
14,03	5,08	73,4	1,169	0,83	— 3°75
13,66	5,05	72,9	1,166	0,00	— 3°68
5,16	7,50	40,7	1,110	0,00	— 2°30
2,66	8,85	23,1	1,098	0,00	— 1°98
1,74	9,27	15,8	1,091	0,00	— 1°80
0	10,11	0	1,081	0,00	— 1°58

CHAPITRE VI

SULFATE DE POTASSIUM ET SULFATE D'AMMONIUM

Un travail important de solubilité sur le système SO^4K^2—$SO^4(NH^4)^2$—H^2O a été publié récemment ; il s'étend à tout l'intervalle de température accessible sous la pression atmosphérique : isothermes de 0°, 35°, 50°, 70°, 96°5, ligne d'ébullition et ligne glace + solide. Les deux sels cristallisent toujours sous forme de cristaux mixtes, et, la miscibilité réciproque est complète à chaque température [Bovalini et Fabris] (61). Les diagrammes que l'on peut établir à l'aide des nombres donnés sont peu cohérents. En particulier, chacune des isothermes est formée d'une ligne sinueuse très irrégulière. Cependant les nombres correspondants comportent deux décimales, et même souvent trois, ce qui nous paraît excessif étant donnée la méthode d'analyse utilisée (dosage du sulfate total — dosage de l'ammoniac — potassium par différence). De plus, aucune donnée n'est fournie au sujet de la technique utilisée pour réaliser les équilibres.

Avant Bovalini et Fabris, Fock (62), puis Weston (63) ont fait quelques déterminations sur le même système : isothermes de 25° et de 30°.

Nous nous limitons à résumer les parties de notre travail qui complètent les données fournies par les auteurs précédents.

Les équilibres entre solution et sels solides ont été atteints par la méthode de dissolution (voir p. 4). Les analyses thermiques nécessaires à la détermination du domaine de la glace ont été faites sur les solutions ainsi obtenues, après dilution convenable. Par suite, aucune analyse de solution n'a été faite.

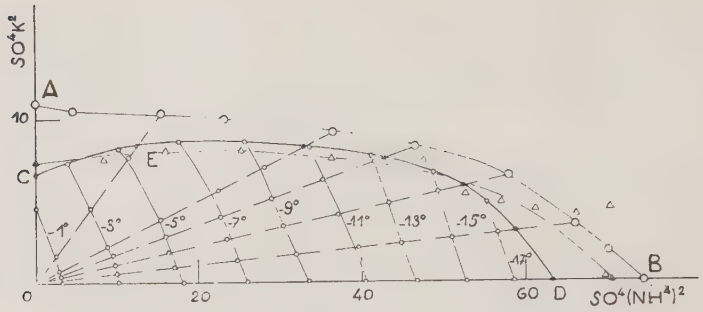

Fig. 16

1) COURBE DES POINTS DE GLACE

La courbe de glace considérée est établie à partir de l'isotherme de 20°, ligne CD (fig. 16). Chaque solution saturée utilisée est refroidie lentement. On porte en ordonnée la température de congélation commençante et en abscisse la composition centésimale de l'extrait sec correspondant. La courbe

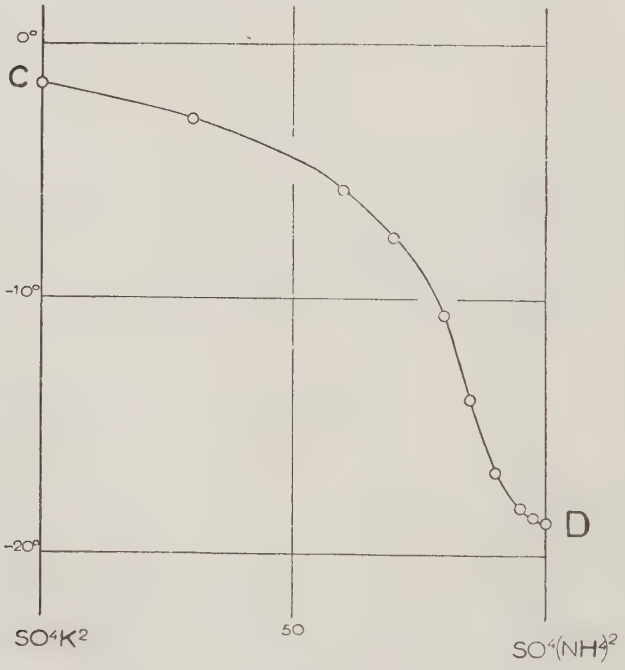

Fig. 17

des points de glace relative à l'isotherme de 20° est formée d'une seule branche, CD (fig. 17). Elle part, comme toutes

les courbes analogues, du point C qui représente l'eutectique glace + SO^4K^2, température —1°55, et aboutit au point D qui représente l'eutectique glace + $SO^4(NH^4)^2$, température —18°5. La température de glace s'abaisse toujours quand on passe de la solution saturée de sulfate de potassium à la solution saturée de sulfate d'ammonium. Un point d'inflexion est visible pour les fortes concentrations en sulfate d'ammonium.

Le sulfate de potassium et le sulfate d'ammonium sont miscibles en toutes proportions par cristallisation à partir de solutions aux plus basses températures accessibles. De plus, il n'existe pas de mélange indédoublable par congélation.

Le nombre trouvé pour la température d'eutexie du sulfate de potassium est en bon accord avec le nombre indiqué par Cornec et Hering (64) : —1°52 .Le nombre trouvé pour la température d'eutexie du sulfate d'ammonium concorde avec les indications antérieures de Locuty et Laffite (65), Benrath et Thiemann (66), Malhorta et Suri (67). Bovalini et Fabris (61), par contre, ont donné une température inférieure : —19°05.

2) NAPPE DE LA GLACE.

On sait qu'une ligne isotherme de solubilité d'un système formé par deux sels et l'eau comporte une branche relative à la glace, dès que la température considérée est inférieure à 0°. Les branches relatives à différentes températures sont les lignes de niveau de la nappe de la glace de la surface d'équilibre ; elles donnent une représentation de cette nappe.

En général les auteurs ne s'occupent pas de la nappe de la glace ; ils se contentent, tout au plus, de fixer grossièrement ses limites. Le beau travail de E. Cornec et A. Couleru (68) (69) relatif aux systèmes H^2O — ClK — ClNa (non réaction entre les sels) H^2O — Cl^2Cd — Cl^2NH^4 (réaction limitée), H^2O — CrO^3 — Na^2O (réaction complète) constitue une exception remarquable à cette indifférence.

Les isothermes de la glace sont déterminées par interpolation à partir de lignes cryoscopiques obtenues de la manière suivante : on part d'une solution saturée à 20° ; elle donne par dilution suffisante une série de solutions qui abandonnent tout d'abord de la glace au refroidissement. La courbe de refroidissement, qui est construite point par point à l'aide d'un thermomètre au 1/10 de degré, permet de déterminer facilement la température de congélation commençante et la température de dépôt commençante des cristaux mixtes. On amorce à l'aide d'un germe de glace de manière à réduire le retard à moins

de 0°3 ; on amorce aussi la cristallisation saline. Les températures sont ainsi déterminées d'une façon sûre. Par exemple les nombres trouvés pour la température de congélation commençante d'une même solution diffèrent entre eux de moins 0°1 (six refroidissements successifs). La précision est pratiquement la même de 0° à —25°.

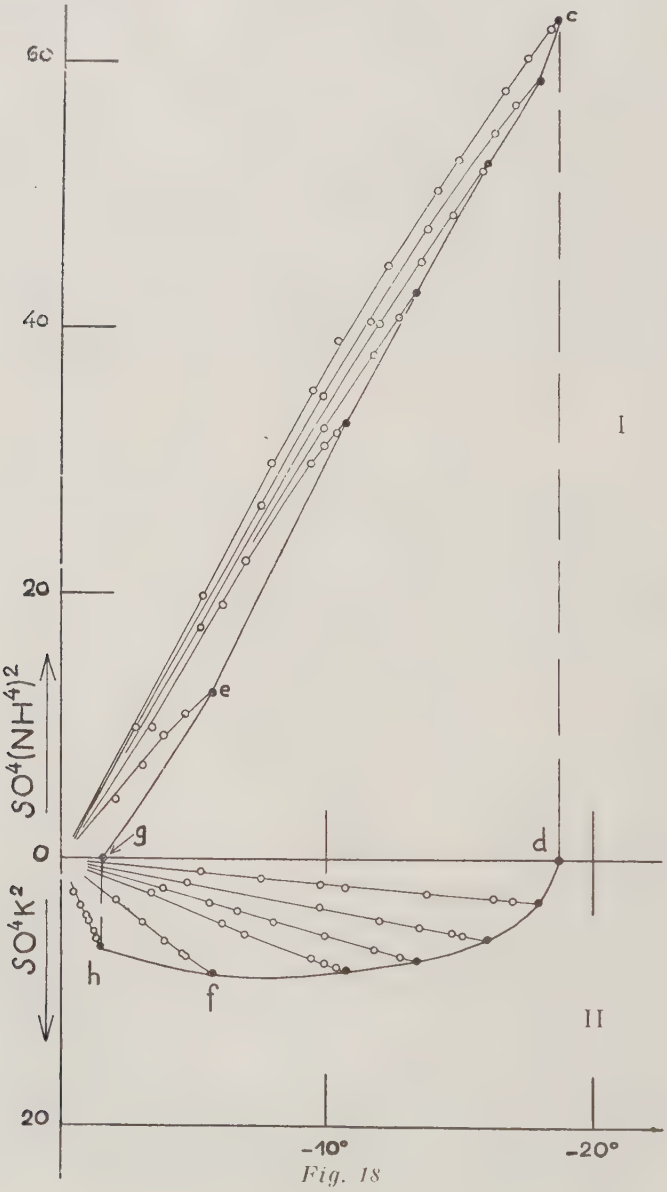

Fig. 18

La température de congélation commençante est portée en abscisse, et la concentration en sulfate d'ammonium (I), ou en sulfate de potassium (II) est portée en ordonnée (fig. 18). Chacun des deux diagrammes ainsi obtenus est formé d'un faisceau de lignes cryoscopiques, en nombre égal à celui des séries de solutions diluées considérées. Par exemple, les lignes Oe et Of (fig. 18) correspondent aux solutions diluées dont les points figuratifs sont situés sur la droite OE (fig. 16). Toutes ces solutions ont la même température de cristallisation commençante : —5°75 pour les solutions relatives à la droite OE (*).

La température de congélation commençante est d'autant plus éloignée de la température de cristallisation saline commençante que la solution est plus diluée. L'écart est maximum pour la solution de dilution infinie, point O (5°75) et nul pour la solution de concentration limite, point E (fig. 16). Les coordonnées du point E sont déterminées par une faible extrapolation en utilisant les diagrammes de la figure 18.

Le point E appartient à la ligne CD (fig. 16) qui sépare le domaine de la glace du domaine des cristaux mixtes ; cette ligne se détermine ainsi facilement. Les points extrêmes C et D représentent respectivement les points d'eutexie du sulfate de potassium et du sulfate d'ammonium ; les deux couples de points c, d et g, h leur correspondent.

Les diagrammes I et II de la figure 18 permettent de déterminer les isothermes de la glace par interpolation. Ces isothermes sont tracées de deux en deux degrés sur la figure 16. Elles sont légèrement courbes et se resserrent pour les basses températures. Par suite, la courbure de la nappe de la glace s'accentue faiblement à mesure que la température s'abaisse.

Remarque. — Nous avons observé fréquemment, au cours du refroidissement de solutions saturées, une redissolution partielle des cristaux mixtes déposés tout d'abord. Ce phénomène, mis en évidence par une allure particulière de la courbe de refroidissement, précédait toujours l'apparition de la glace. Par suite, la solubilité des cristaux mixtes passe par un minimum vers les basses températures. La nappe correspondante présente un sillon. En projection (fig 16), le domaine des

(*) La température de cristallisation saline commençante est caractéristique pour un rapport donné des deux sels. E. Cornec et E. Lehné l'utilisent sous le nom de température de sel pour l'analyse physico-chimique de solutions bisalines à basses températures. (Bull. Soc. Chim. t. 3 - P. V p. 2180 - 1936).

cristaux mixtes doit recouvrir partiellement le domaine de la glace. Le travail récent de Bovalini et Fabris (61) s'accorde avec ce point de vue. Nous avons tracé sur la figure 16 l'isotherme de 0° à l'aide des données de ces auteurs (points Δ). On voit qu'elle traverse la ligne CD, qui se rapporte aux équilibres d'une solution avec la glace et les cristaux mixtes.

Tous les nombres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau VI.

Tableau VI

Composition des solutions saturées à 20° G. p. 100 g. H^2O		G. p. 100 g. d'extrait-sec	Température de glace
$SO^4(NH^4)^2$	SO^4K^2	$SO^4(NH^4)^2$	
74,3	0	100	—18°5
69,9	1,79	97,5	—18°3
65,1	3,42	95,0	—18°0
57,9	6,43	90,0	—16°6
46,5	8,21	85,0	—13°8
34,6	8,66	80,0	—10°6
23,2	9,96	70,0	—7°6
15,5	10,32	60,0	—5°7
4,49	10,50	30,0	—2°95
0	11,00	0	—1°55

Lignes cryoscopiques

$\frac{SO^4K^2}{SO^4K^2+SO^4(NH^4)^2}$	Composition des solutions G. p. 100 g. H^2O		Temp. de congélation commenç.	Température de cristall. commençante
	SO^4K^2	$SO^4(NH^4)^2$		
1	2,58	0	—0°44	
	3,54		—0°73	
	4,31		—0°92	
	4,77		—1°11	
	5,48		—1°22	—1°55
	6,02		—1°32	—1°55
	6,6		—1°55	—1°55(*)
0,4	3.01	4.51	—2°07	
	4,69	7,03	—3°10	
	6,22	9,32	—3°85	
	7,11	10,67	—4°55	—5°80
	7,30	10,95	—4°70	—5°75
	8,35	12,5	—5°75	—5°75(*)

SO^4K^2 / $SO^4K^2 + SO^4(NH^4)^2$	Composition des solutions G. p. 100 g. H^2O SO^4K^2	$SO^4(NH^4)^2$	Temp. de Congélation commenç.	Température de cristall. commençante
0,2	2,49	9,94	—3°41	
	4,80	19,19	—6°10	
	5,62	22,50	—6°95	
	7,45	29,8	—9°4	—10°9
	7,80	31,2	—9°9	—10°8
	8,04	32,2	—10°4	—10°9
	8,25	32,9	—10°80	—10°8(*)
0,15	2,22	12,59	—3°89	
	3,25	18,39	—5°60	
	3,94	22,32	—6°65	
	4,74	26,8	—8°05	
	5,74	32,5	—9°90	
	6,70	38,0	—11°8	—13°4
	7,19	40,8	—12°7	—13°4
	7,21	40,9	—12°8	—13°5
	7,50	42,8	—13°4	—13°4(*)
0,1	1,78	16,03	—4°75	
	3,76	33,8	—9°75	
	4,49	40,4	—12°0	
	5,00	45,0	—13°5	—16°1
	5,39	48,5	—14°7	—16°2
	5,59	50,3	—15°1	—16°1
	5,80	52,4	—16°1	—16°1(*)
0,05	0,920	17,47	—5°27	
	1,40	26,68	—7°53	
	1,84	34,9	—9°8	
	2,13	40,5	—11°7	
	2,50	47,5	—13°8	
	2,88	54,6	—16°3	
	2,99	56,8	—17°0	—18°0
	3,10	58,9	—18°1	—18°0(*)
0	0	9,94	—2°87	
		19,92	—5°35	
		29,89	—7°93	
		35,32	—9°50	
		39,15	—10°4	
		44,70	—12°3	
		50,3	—14°2	
		52,7	—14°9	
		57,8	—16°7	
		60,3	—17°5	—18°5
		62,5	—18°4	—18°5
		63,2	—18°5	—18°5(*)

Les nombres marqués d'un astérisque sont déterminés par extrapolation et se rapportent à la ligne d'eutexie.

CHAPITRE VII

SULFATE DE POTASSIUM ET CHROMATE DE POTASSIUM

Le sulfate de potassium et le chromate de potassium se comportent, par cristallisation à partir de leurs solutions mixtes, d'une manière analogue au sulfate de potassium et au sulfate d'ammonium, qui font l'objet du chapitre précédent. Nous nous limitons donc à résumer les résultats obtenus.

1) COURBE DES POINTS DE GLACE

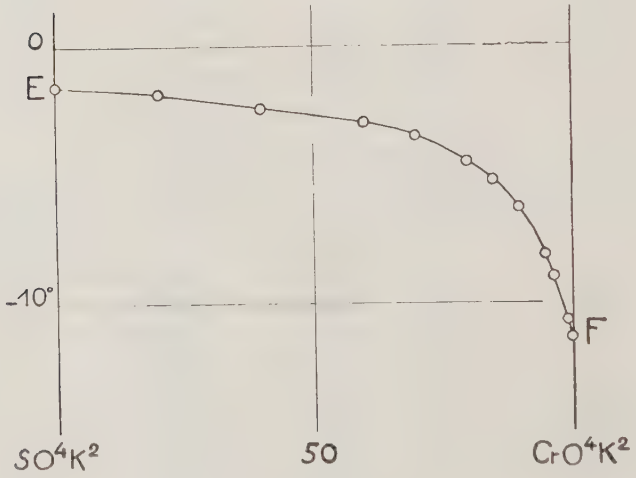

Fig. 19

La figure 19 représente la courbe de glace relative à l'isotherme de 20°. Cette courbe part du point E, qui représente l'eutectique glace + SO^4K^2, température, —1°55, et aboutit au point F, qui représente l'eutectique glace + CrO^4K^2, tempé-

rature —11°4. Entre ces deux limites, la température de glace varie toujours dans le même sens.

Le sulfate de potassium et le chromate de potassium forment une série continue de cristaux mixtes aux plus basses températures accessibles, et il n'existe pas de mélange solide indédoublable par congélation.

La température trouvée pour l'équilibre eutectique du chromate de potassium est en bon accord avec le nombre donné par Koppel et Blumenthal (70) : —11°37. Il en est de même pour la concentration : 54,8 et 54,57. Plus anciennement, de Coppet (71) a indiqué —11°3 et 57,7 g. CrO^4K^2 p. 100 g. H^2O.

2) NAPPE DE LA GLACE

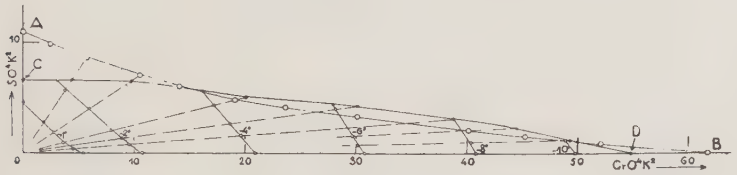

Fig. 20

La ligne CD (fig. 20) correspond aux solutions en équilibre avec les solides glace et cristaux mixtes. Les branches d'isothermes relatives à la glace sont tracées de deux en deux degrés. On voit que l'isotherme de 20° (ligne AB) coupe la ligne CD ; par suite, le domaine des cristaux mixtes recouvre partiellement le domaine de la glace. La solubilité des cristaux mixtes passe donc par un minimum vers les basses températures.

Remarque. — On sait que le sulfate de potassium subit par élévation de température une transformation allotropique avec passage de la forme orthorhombique en forme hexagonale. Il en est de même pour le chromate.

Le nombre indiqué pour la température de transformation du sulfate varie notablement suivant les auteurs ; les nombres extrêmes sont 569° [Hare] (72) et 610° [Kurnakow] (73). Pour le chromate, Shemtschushny (74) donne 679°, Groschuff (75) et Amadori (76) indiquent 666°. On a montré à différentes reprises que les deux sels sont complètement miscibles par cristallisation après fusion [Le Chatelier] (77), [Groschuff]

(75), [Amadori] (76). La miscibilité complète du sulfate et du chromate de potassium s'étend donc aux formes orthorhombiques, stables aux basses températures, et aux formes hexagonales, stables aux températures élevées. Ce double fait justifie l'étroite analogie entre le sulfate de potassium et le chromate de potassium envisagée par de nombreux auteurs, depuis Brooke (78) et Mitscherlich (79) ; citons encore, Rammelsberg (80), Groth (81), Wyrouboff (82), Retgers (83).

Les nombres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau VII.

Tableau VII

Composition des solutions saturées à 20° G. p. 100 g. H^2O		G. p. 100 g. d'extrait-sec	Température de glace
SO^4K^2	CrO^4K^2	CrO^4K^2	
11,00	0	0	—1°55
9,88	2,47	20	—1°86
8.59	5,73	40	—2°42
7,05	10,58	60	—3°0
6,05	14,11	70	—3°55
4,77	19,09	80	—4°55
4,17	23,62	85	—5°25
3,34	30,10	90	—6°3
2,11	40,17	95	—8°2
1,56	45,3	96,7	—9°0
0,88	52,1	98,3	—10°7
0,0	61,8	100	—11°4

Lignes cryoscopiques

CrO^4K^2	Composition des solutions G. p. 100 g. H^2O		Temp. de congélation commenç.	Température de cristal. commencante
$\frac{CrO^4K^2}{CrO^4K^2+SO^4K^2}$	CrO^4K^2	SO^4K^2		
1	8,13	0	—1°50	
	18,38		—3°50	
	26,30		—5°10	
	41,86		—8°22	
	48,55		—9°7	
	53,79		—11°1	—11°4
	54,8		—11°4	—11°4(*)

CrO^4K^2 / $CrO^4K^2+SO^4K^2$	Composition des solutions G. p. 100 g. H^2O CrO^4K^2	SO^4K^2	Temp. de congélation commenç.	Température de cristal. commençante
0,975	26,96	0,69	—5°11	
	36,67	0,94	—7°08	
	43,85	1,12	—8°80	
	46,54	1,19	—9°4	
	48,51	1,24	—9°91	—10°1
	49,3	1,26	—10°1	—10°1(*)
0,95	26,32	1,38	—5°15	
	39,90	2,10	—7°95	
	43,05	2,26	—8°7	—9°05
	44,55	2,34	—9°05	—9°05(*)
0,92	12,70	1,03	—2°64	
	17,69	1,43	—3°60	
	23,20	1,88	—4°67	
	29,67	2,41	—6°00	
	34,74	2,82	—7°00	—8°1
	37,00	3,00	—7°61	—8°0
	38,8	3,15	—8°0	—8°0(*)
0,87	16,12	2,30	—3°57	
	20,96	2,99	—4°42	
	26,92	3,85	—5°71	—6°3
	28,34	4,05	—6°01	—6°2
	30,1	4,30	—6°2	—6°2(*)
0,8	4,36	1,09	—1°19	
	6,83	1,63	—1°70	
	9,43	2,36	—2°35	
	9,76	2,44	—2°39	
	11,11	2,78	—2°70	
	12,15	3,04	—2°93	
	15,13	3,78	—3°54	
	18,0	4,5	—4°19	
	18,95	4,75	—4°43	
	19,66	4,91	—4°53	—4°6
	20,05	5,0	—4°6	—4°6(*)
0,6	2,86	1,90	—1°05	
	5,26	3,51	—1°73	
	6,37	4,24	—2°09	
	8,19	5,46	—2°66	
	8,55	5,70	—2°73	—3°09
	9,7	6,5	—3°09	—3°09(*)
0,4	1,25	1,88	—0°65	
	2,69	4,04	—1°40	

CrO^4K^2 / $CrO^4K^2+SO^4K^2$	Composition des solutions G. p. 100 g. H^2O — CrO^4K^2	SO^4K^2	Temp. de congélation commenç.	Température de cristal. commençante
	2,94	4,42	—1°57	
	3,52	5,28	—1°81	
	4,16	6,23	—2°22	—2°34
	4,4	6,6	—2°34	—2°34(*)
0	0	2,58	—0°44	
		3,54	—0°73	
		4,31	—0°92	
		4,77	—1°11	
		5,47	—1°22	—1°55
		6,02	—1°32	—1°55
		6,61	—1°55	—1°55(*)

CHAPITRE VIII

CHLORURE DE POTASSIUM ET BROMURE DE POTASSIUM

Amadori et Pampanini (84) ont fait des mesures de solubilité sur le système ClK — BrK — H^2O à 25° avec analyse des phases solides. Les deux sels forment une série continue de cristaux mixtes. Le rapport du chlorure au bromure est plus grand pour les cristaux mixtes que pour la solution si la solution est riche en chlorure. Ce même rapport est plus petit pour les cristaux mixtes que pour la solution si la solution est riche en bromure. L'écart s'atténue à mesure que la solution s'enrichit en bromure ou en chlorure ; il est nul pour la solution renfermant 39,6 g. BrK et 20,7 g. ClK p. 100 g. H^2O. Le rapport pondéral ClK/BrK a la même valeur pour cette solution et pour les cristaux mixtes avec lesquels cette solution est en équilibre. Ces cristaux mixtes renferment p. 100 g. : 34,5 g. ClK et 65,5 g. BrK.

L'évaporation isothermique divisée à 25° d'une solution quelconque de chlorure et de bromure de potassium aboutit à la solution remarquable pour laquelle le rapport ClK/BrK est égal à 0,52. Cette solution conserve une composition invariable jusqu'à la fin de l'évaporation en abandonnant des cristaux mixtes pour lesquels le rapport ClK/BrK est égal à 0,52 comme pour la solution. Par suite, le mélange salin correspondant (34,5 g. ClK et 65,5 g. BrK) est indédoublable par dissolution dans l'eau suivie d'évaporation isothermique à 25°. La composition du mélange salin indédoublable par évaporation varie avec la température.(*)

(*) Cornec et Klug (85) ont reconnu l'existence d'un mélange indédoublable des deux mêmes sels par ébullition de ses solutions (17 g. ClK et 83 g. BrK). Il lui correspond un maximum de température d'ébullition, 111°3 sous la pression normale.

Nous avons déterminé l'isotherme de 20° (méthode de dissolution, voir p. 4), en vue de tracer la courbe des points de glace correspondante.

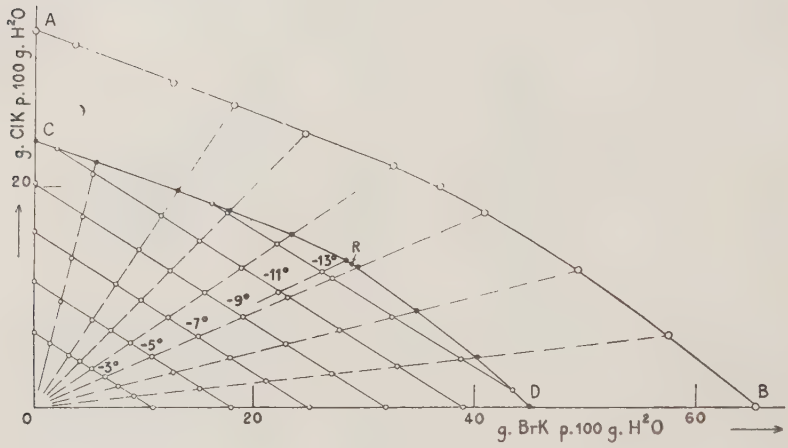

Fig. 21

L'isotherme de 20° est représentée dans la figure 21, ligne AB. Elle est formée d'une seule branche puisque les sels forment une série continue de solutions solides.

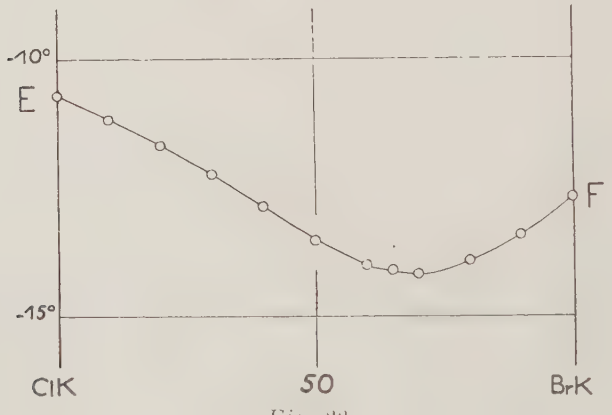

Fig. 22

La courbe des points de glace (voir p. 6) correspondant à l'isotherme de 20° est représentée dans la figure 22. Comme toutes les courbes analogues, elle part du point E qui représente l'eutectique glace + ClK, température —10°6, et aboutit

au point F qui représente l'eutectique glace + BrK température —12°7, 31,03 g. BrK p. 100.

La température de glace commence par s'abaisser lorsque la concentration en bromure de la solution saturée s'accroît, puis elle s'élève. Elle passe donc par un minimum, qui s'observe à —14°2 pour la solution renfermant les deux sels dans le rapport pondéral ClK/BrK = 0,45.

Quelle que soit la température de l'isotherme considérée, la courbe des points de glace correspondante présente le même minimum. Pour tout autre rapport des deux sels, la température de glace dépend de l'isotherme considérée.

L'allure de la courbe des points de glace d'une isotherme donnée est caractéristique de l'existence d'une série continue de cristaux mixtes avec mélange indédoublable à la congélation : une branche unique avec un minimum.

L'abscisse du minimum donne le rapport des deux sels dans le mélange indédoublable.

NAPPE DE LA GLACE

Comme pour les systèmes envisagés précédemment (voir p. 49), les isothermes de la glace sont déterminées par interpolation à partir des lignes cryoscopiques. Ces dernières sont représentées dans la figure 23 ; on porte en abscisse la température de congélation commençante de la solution diluée, et en ordonnée la concentration en g. p. 100 g. H^2O du bromure (I) ou du chlorure (II). Chaque diagramme est formé d'un faisceau de 10 lignes qui correspondent aux 10 séries de solutions diluées considérées Ces lignes sont toutes très voisines de droites ; elles sont limitées par la ligne *dqm* (diagramme I) ou par la ligne *cpn* (diagramme II) Le couple de points *c* et *m* correspond à l'eutectique glace + ClK ; de même, le couple de points *d* et *n* correspond à l'eutectique glace + BrK. Les courbes *cpn* et *dqm* correspondent à la ligne d'eutexie du système ternaire. Elles mettent en évidence un minimum de température pour cette ligne : température —14°2, concentration : ClK 12,90 — BrK 29,00 g. p. 100 g. H^2O. La ligne d'eu-

texie est tracée sur la figure 21 (ligne CD) ; le point R correspond au minimum de température.

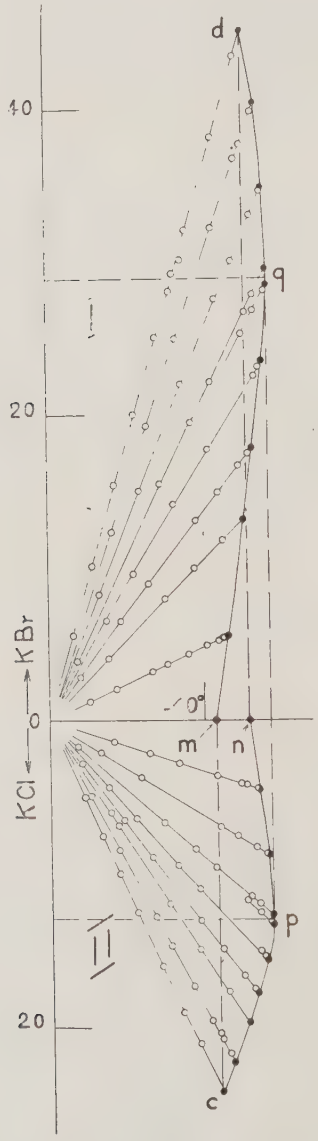

Fig. 23

Les isothermes de la glace sont représentées de deux en deux degrés (fig. 21). Elles sont pratiquement rectilignes et

équidistantes. Par suite, la nappe de la glace dans la surface d'équilibre est voisine d'un plan.

Remarque. — Le minimum de la ligne d'eutexie est le même que celui des lignes des points de glace.

Le refroidissement d'une solution diluée quelconque aboutit à la solution correspondant au minimum de température de la ligne d'eutexie. Par suite, le refroidissement se termine à température constante, par formation de glace et dépôt de cristaux mixtes renfermant les deux sels dans le même rapport que pour la solution, soit 69,2 g. BrK et 30,8 g. ClK p. 100.

Le mélange salin correspondant traité par une quantité d'eau suffisante résiste au fractionnement par refroidissement. La solution, après avoir abandonné de la glace, donne un dépôt de cristaux mixtes de composition invariable à — 14°2.

Rappelons que les sels BrK et ClK forment une série continue de solutions solides par cristallisation après fusion. Le liquidus présente un minimum aux environs de 60 mol. g. BrK p. 100, température 716° [Wrzesnewsky] (5) ; voir encore, Amadori et Pampanini (84).

Les nombres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Composition des solutions saturées à 20° G. p. 100 g. H^2O		G. p. 100 g. d'extrait-sec BrK	Température de glace
ClK	BrK		
0	65,3	100	—12°7
6,40	57,5	90	—13°4
12,3	49,3	80	—13°9
17,5	40,9	70	—14°2
19,9	37,0	65	—14°1
21,7	32,6	60	—14°0
24,7	24,7	50	—13°5
27,3	18,2	40	—12°9
29,4	12,6	30	—12°2
32,9	3,65	10	—11°7
34,9	0	0	—10°6

Lignes cryoscopiques

BrK / ClK+BrK	Composition des solutions G. p. 100 g. H^2O ClK	BrK	Temp. de congélation commenç.	Température de cristallis. commençante
1	1	5,54	—1°52	
		10,01	—2°80	
		15,39	—4°25	
		19,99	—5°55	
		25,01	—6°96	
		28,02	—7°90	
		29,11	—8°08	
		30,94	—8°70	
		38,06	—10°7	
		43,36	—12°3	—12°7
		44,93	—12°6	—12°7
		45,0	—12°7	—12°7(*)
0,9	1,368	12,31	—4°09	
	2,137	19,23	—6°37	
	2,770	24,93	—8°22	
	3,573	32,16	—10°7	
	4,073	36,65	—12°2	
	4,178	37,60	—12°6	—13°4
	4,414	39,73	—13°3	—13°5
	4,50	40,2	—13°5	—13°5(*)
0,8	2,058	8,216	—3°21	
	6,874	27,49	—10°8	
	7,503	30,01	—11°9	
	8,244	32,98	—13°1	—14°0
	8,67	34,67	—13°8	—13°9
	8,70	34,7	—14°0	—14°0(*)
0,7	1,67	3,89	—1°78	
	6,625	15,46	—7°20	
	8,233	19,44	—9°23	
	9,52	22,22	—10°5	
	11,41	26,63	—12°8	
	11,91	27,79	—13°3	—14°2
	12,31	28,73	—14°1	—14°2
	12,6	29,4	—14°2	—14°2 (*)
0,68	11,77	25,21	—12°5	
	12,48	26,74	—13°3	—14°2
	13,09	28,06	—14°0	—14°3
	13,2	28,3	—14°3	—14°3(*)

BrK / ClK+Brk	Composition des solutions G. p. 100 g. H^2O ClK	BrK	Temp. de congélation commenç.	Température de cristallis. commençante
0,60	4,353	6,528	—3°71	
	6,377	9,566	—5°46	
	9,400	14,101	—8°09	
	11,96	17,94	—11°4	
	14,99	22,48	—13°3	—13°8
	15,38	23,06	—13°6	—13°8
	15,6	23,4	—13°8	—13°8(*)
0,5	2,815	2,815	—2°00	
	6,495	6,495	—4°61	
	8,934	8,934	—6°43	
	13,01	13,01	—9°50	
	14,87	14,87	—10°9	
	16,59	16,59	—12°3	—13°2
	17,43	17,43	—12°9	—13°1
	17,8	17,8	—13°2	—13°2(*)
0,4	6,032	4,022	—3°80	
	11,924	9,749	—7°50	
	14,783	9,855	—9°38	
	17,61	11,75	—11°3	—12°6
	19,58	13,05	—12°5	—12°6
	19,6	13,05	—12°6	—12°6(*)
0,2	4,880	1,220	—2°59	
	8,432	2,098	—4°30	
	12,743	3,186	—6°65	
	14,66	3,665	—7°60	
	17,22	4,306	—9°00	
	19,51	4,877	—10°1	
	20,31	5,078	—10°7	—12°0
	20,77	5,190	—10°8	—11°8
	21,65	5,411	—11°2	—11°9
	22,2	5,55	—11°8	—11°8(*)
0	4,995	0	—2°19	
	7,509		—3°29	
	9,985		—4°38	
	12,45		—5°45	
	15,92		—7°00	
	18,98		—8°30	
	21,01		—9°40	
	22,98		—10°3	—10°6
	24,1		—10°6	—0°6(*)

CHAPITRE IX

CHLORURE DE POTASSIUM ET CHLORURE D'AMMONIUM

Fock (62) a fait des mesures de solubilité à 25° sur le système ClK—$ClNH^4$—H^2O, avec analyse des phases solides. Les deux sels forment deux séries de cristaux mixtes. La lacune de miscibilité s'étend de 23 à 97 g. $ClNH^4$ p. 100 ; elle est donc très grande. Une étude ultérieure à l'aide des rayons X a confirmé ce résultat [Havighurst] (86).

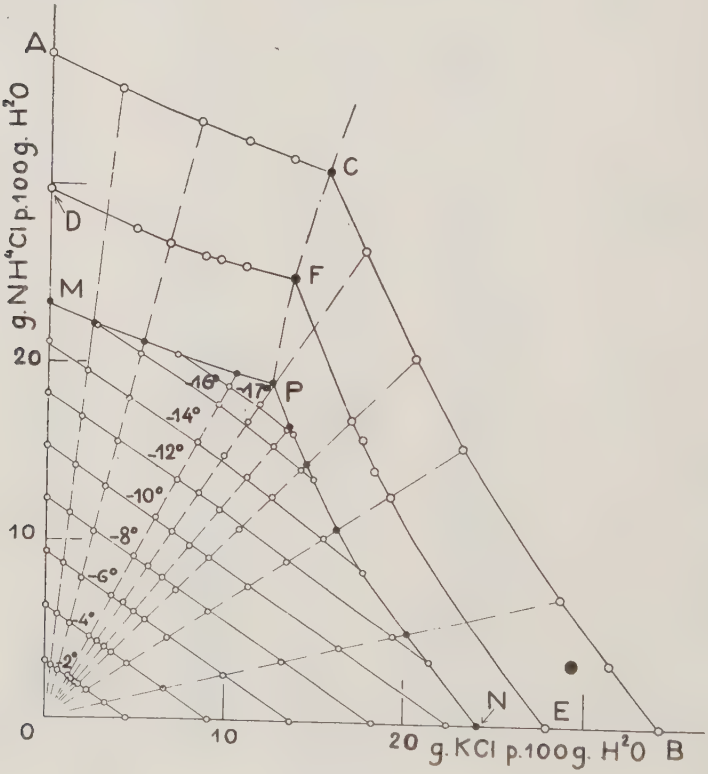

Fig. 24

Nous avons fait de nouvelles mesures à 20° et à 0° (méthode de dissolution, (voir p. 4). Les isothermes, représentées fig. 24, ont deux branches, ce qui s'accorde avec l'existence de deux séries de cristaux mixtes. Le point commun aux deux branches correspond à la solution en équilibre avec les deux séries limites de cristaux mixtes. On voit que la concentration du chlorure de potassium et celle du chlorure d'ammonium diminuent pour cette solution remarquable quand la température s'abaisse de 20° à 0°. Par suite, la solution en équilibre avec les deux séries limites de cristaux mixtes reste saturée quand la température s'abaisse ; son point figuratif se déplace sur la courbe CP.

COURBES DES POINTS DE GLACE

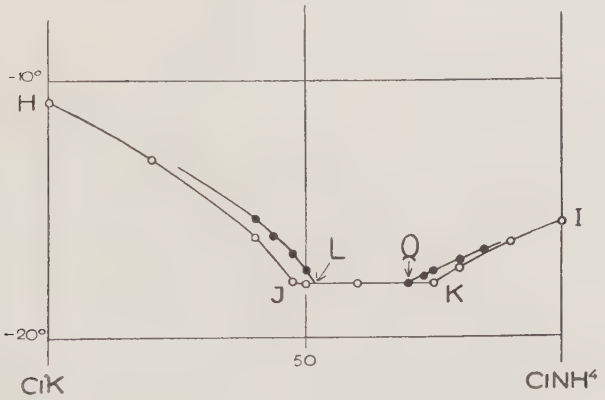

Fig. 25

Deux courbes des points de glace sont représentées dans la figure 25. L'une est obtenue à partir des solutions saturées à 20° (points o) ; l'autre, à partir des solutions saturées à 0° (points •). L'une et l'autre de ces courbes partent du point H, qui correspond à l'eutectique glace + ClK, température — 10°7, et aboutissent au point I qui correspond à l'eutectique glace + $ClNH^4$, température — 15°5.

Les branches HJ et HL correspondent aux solutions respectivement saturées à 20° et à 0° de la solution solide riche en chlorure de potassium, qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées de la solution solide riche en chlorure d'ammonium. D'une manière analogue, les branches IK et IQ correspondent aux solutions saturées des cristaux mixtes riches en

chlorure d'ammonium qui abandonnent de la glace avant que d'être saturées de la solution solide riche en chlorure de potassium. Les parties rectilignes JK et LQ correspondent aux solutions qui deviennent saturées de la deuxième solution solide avant que d'abandonner de la glace. Toutes les solutions correspondantes ont la même température de glace ; c'est la température d'eutexie glace + solution solide I + solution solide II : — 17°9.

Si l'on essaie de déterminer la composition de l'eutectique ternaire suivant la méthode signalée antérieurement (voir p. 6), on trouve deux résultats bien différents suivant que l'on utilise la courbe des points de glace relative à l'isotherme de 20° ou la courbe se rapportant à l'isotherme de 0°. On sait qu'il en est ainsi (voir p. 6) lorsque les phases solides ne sont pas les sels purs mais des solutions solides.

NAPPE DE LA GLACE

Les isothermes de la glace sont tracées de deux en deux degrés sur la figure 24, à partir de — 2° ; de plus, l'isotherme de — 17° est portée. Elles sont très voisines de droites, sauf pour les basses températures où elles sont nettement incurvées. La nappe de la glace de la surface d'équilibre est voisine d'un plan, qui s'incurve légèrement au-dessous de — 12° environ.

Le domaine de la glace est séparé du domaine des cristaux mixtes par la ligne d'eutexie MPN, formée de deux branches, puisqu'il existe deux séries de cristaux mixtes. Le long de la ligne d'eutexie, la température s'abaisse de — 15°5 (eutectique glace + $ClNH^4$) à — 17°9 (eutectique glace + cristaux mixtes I + cristaux mixtes II), puis elle se relève à — 10°7 (eutectique glace + ClK).

Les isothermes de la glace ont été déterminées graphiquement à l'aide des lignes cryoscopiques figurées dans les diagrammes I et II (fig. 26). Ces diagrammes comportent chacun 10 lignes, puisque nous avons utilisé 10 séries de solutions diluées. Les courbes *m r s* et *n p t*, qui limitent les lignes cryoscopiques correspondent à la ligne d'eutexie, qui est ainsi déterminée. Comme elle, ces deux courbes ont deux branches.

La ligne d'eutexie a deux branches lorsque les phases solides sont les deux sels purs comme lorsque les deux sels forment deux séries de cristaux mixtes. La ligne d'eutexie seule

ne permet donc pas de distinguer entre ces deux cas. De même, pour une ligne des points de glace, qui est formée de trois branches, l'une est rectiligne, lorsque les solides sont les sels purs

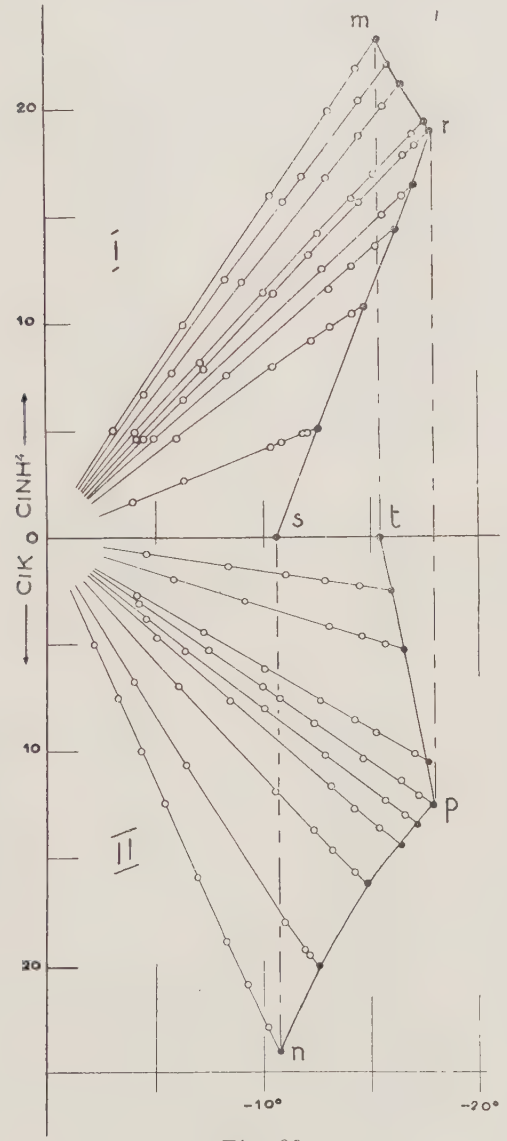

Fig. 26

ou deux séries de cristaux mixtes. Rappelons que si l'on essaie de déterminer la composition de l'eutectique ternaire par la

méthode des points de glace (voir page 6), on trouve des résultats concordants, en utilisant différentes lignes des points de glace, lorsque les solides sont les sels purs ; si les solides sont formés de deux séries de cristaux mixtes, les nombres trouvés ne concordent pas. On peut ainsi distinguer les deux cas.

Remarque. — Le chlorure d'ammonium se prépare parfois par double décomposition entre le chlorure de potassium et un sel d'ammonium, sulfate le plus souvent ou encore carbonate acide [Traité de P. Pascal] (87). Le sel obtenu ainsi est souillé surtout par du chlorure de potassium. On peut le purifier facilement par dissolution dans de l'eau, malgré l'existence de cristaux mixtes entre le chlorure d'ammonium et le chlorure de potassium, par suite de la grande lacune de miscibilité. Il est commode de faire une solution saturée aux environs de 25° et de la refroidir jusqu'à — 15° environ. Les cristaux déposés sont formés de chlorure d'ammonium pratiquement pur.

Les nombres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau IX.

Tableau IX

Composition des solutions saturées à 20° G. p. 100 g. H^2O		G. p. 100 g. d'extrait-sec $ClNH^4$	Température de glace
$ClNH^4$	ClK		
37,1	0	100	—15°5
35,4	3,93	90	—16°3
33,5	8,39	80	—17°3
31,6	13,5	70	—17°9
26,4	17,6	60	—17°9
20,5	20,5	50	—17°9
15,4	23,1	40	—16°1
7,17	28,7	20	—13°0
0	34,2	0	—10°6
Température de 0°			
29,7	0	100	—15°5
27,5	4,86	85	—16°7
26,7	6,68	80	—17°1
26,1	8,7	75	—17°5
25,9	9,6	73	—17°6
25,5	10,9	70	—17°9
16,9	16,9	50	—17°4
16,0	17,6	47,5	—16°8
14,1	18,3	43,6	—16°1
12,8	19,2	40	—15°4
0	27,9	0	—10°6

Lignes cryoscopiques

$ClNH^4$ / $ClNH^4+ClK$	Composition des solutions G. p. 100 g. H^2O $ClNH^4$	ClK	Temp. de congélation commenç.	Température cristallisation commençante
1	4,999	0	—3°18	
	9,979		—6°4	
	15,99		—10°5	
	19,98		—13°2	—15°5
	21,95		—14°5	—15°5
	23,2		—15°5	—15°5(*)
0,9	6,70	0,74	—4°6	
	12,06	1,34	—8°4	
	15,68	1,74	—11°1	—16°2
	18,16	2,02	—12°9	—16°1
	20,81	2,30	—14°6	—16°0
	22,1	2,53	—16°0	—16°0(*)
0,8	11,93	2,98	—9°2	
	16,81	4,20	—13°1	
	18,78	4,70	—14°6	—16°7
	20,19	5,05	—15°7	—16°6
	21,2	5,3	—16°6	—16°6(*)
0,65	4,94	2,67	—4°17	
	8,15	4,39	—7°26	
	11,45	6,16	—10°12	
	14,23	7,66	—12°7	
	15,87	8,55	—14°3	
	17,10	9,21	—15°3	—17°7
	18,87	10,17	—17°1	—17°7
	19,45	10,55	—17°7	—17°7(*)
0,60	4,58	3,05	—4°33	
	7,87	5,25	—7°5	
	11,38	7,59	—10°8	
	13,22	8,81	—12°3	—18°0
	15,65	10,43	—14°6	—17°9
	18,30	12,22	—17°3	—17°9
	19,0	12,6	—17°9	—17°9(*)
0,55	4,60	3,76	—4°58	
	6,51	5,32	—6°40	
	9,79	8,01	—10°1	
	10,47	8,57	—11°1	
	12,50	10,24	—12°9	
	15,10	12,36	—15°7	—17°3
	16,00	13,09	—16°6	—17°2
	16,5	13,5	—17°2	—17°2(*)

$\frac{ClNH^4}{ClNH^4+ClK}$	Composition des solutions G. p. 100 g. H^2O		Temp. de congélation commenç.	Température cristallisation commençante
	$ClNH^4$	ClK		
0,50	4,69	4,69	—5°05	
	7,63	7,63	—8°5	
	11,68	11,68	—13°2	—16°8
	12,75	12,75	—14°2	—16°5
	13,64	13,64	—15°4	—16°5
	14,4	14,4	—16°5	—16°5(*)
0,40	4,63	6,94	—6°10	
	7,96	11,94	—10°6	
	9,18	13,77	—12°4	—15°0
	9,82	14,72	—13°2	—14°8
	10,46	15,70	—14°3	—14°8
	10,8	16,2	—14°8	—14°8(*)
0,20	1,69	6,75	—4°05	
	2,66	10,64	—6°45	
	4,48	17,94	—11°09	—12°7
	4,84	19,36	—12°0	—12°7
	4,90	19,6	—12°2	—12°6
	5,05	20,15	—12°6	—12°6(*)
0	0	4,99	—2°19	
		7,51	—3°29	
		9,98	—4°38	
		12,46	—5°45	
		15,92	—7°0	
		18,98	—8°3	
		21,00	—9°4	—10°6
		24,1	—10°6	—10°6(*)

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

En vue d'apporter une contribution à la connaissance des caractères d'analogie ou de dissemblance entre sels minéraux, nous avons fait une étude portant sur les couples de sels suivants qui sont généralement considérés comme très voisins :

thiocyanate de potassium et isocyanate de potassium ;
chlorure de potassium et azoture de potassium ;
chlorure d'ammonium et chlorure d'hydrazinium ;
nitrate d'ammonium et nitrate d'hydrazinium ;
sulfate de potassium et séléniate de potassium ;
sulfate de potassium et sulfate d'ammonium ;
sulfate de potassium et chromate de potassium ;
chlorure de potassium et bromure de potassium ;
chlorure de potassium et chlorure d'ammonium.

Notre étude comporte des mesures de solubilité dans l'eau et des analyses thermiques des solutions aqueuses, solutions saturées et solutions diluées. Des isothermes de la glace sont tracées pour les quatre derniers systèmes énumérés.

Nous avons préparé, à l'état de grande pureté, les sels suivants : *isocyanate de potassium, azoture de potassium, chlorure d'hydrazinium, nitrate d'hydrazinium, séléniate de potassium.* Cela nous a conduit à préciser les indications, plus ou moins sûres, de la bibliographie. Pour chacun de ces sels, nous avons mis au point une méthode de préparation et de purification vraiment pratique.

Chaque couple considéré réunit des sels dont les propriétés chimiques sont souvent très voisines. Ce travail posait donc à la base des problèmes délicats d'analyse chimique. Nous les avons étudiés soigneusement, ce qui nous a conduit à des méthodes d'analyse précises, spécialement dans le cas des mélanges de *nitrate d'ammonium* et de *nitrate d'hydrazinium, azoture et chlorure, séléniate et sulfate, isocyanate et thiocyanate.*

La température de congélation commençante d'une solution saturée dépend du rapport des deux sels dans cette solution et de la température de saturation. Dans le cas où les phases solides sont les sels purs, il est possible de déterminer très simplement la composition d'eutexie à l'aide d'une isotherme de solubilité et de la courbe traduisant la variation de la température de congélation commençante avec la composition de l'extrait-sec de la solution saturée (courbe des *points de glace*). Cette détermination, qui se fait graphiquement, peut présenter une grande précision. Elle évite le prélèvement pour analyse de la solution à la température d'eutexie, qui est toujours délicat et souvent entaché de graves erreurs.

Les courbes des points de glace peuvent être utilisées avec profit pour reconnaître la nature des phases solides aux basses températures. Elles nous ont permis de caractériser l'existence de cristaux mixtes (une ou deux séries).

Le *thiocyanate de potassium* anhydre et l'*isocyanate de potassium* ne forment pas de cristaux mixtes par cristallisation au sein des solutions aqueuses. Ce fait peut surprendre si l'on admet, à la suite de mesures magnétiques, que l'isocyanate dérive de l'acide isocyanique O = C = N — H (Pascal), et le thiocyanate de l'acide isothiocyanique S = C = N — H (Courty). Il importe de rappeler que les deux sels cristallisent dans deux systèmes différents.

Les solutions aqueuses mixtes de *chlorure de potassium* et d'*azoture de potassium* abandonnent les sels purs par cristallisation. L'absence de cristaux mixtes s'ajoute aux nombreux caractères (physiques, cristallographiques et chimiques) de dissemblance qui éloignent les azotures des chlorures. L'analogie entre ces sels, envisagée souvent par certains auteurs, n'est vraiment pas fondée.

Le *chlorure d'ammonium* ne forme pas de cristaux mixtes avec le *chlorure d'hydrazinium* ; les deux sels sont cubiques. Il en est de même pour le *nitrate* d'*ammonium* et le *nitrate* d'*hydrazinium* ; la forme cristalline de ce dernier sel ne paraît pas déterminée. Il semble que l'isomorphisme entre sels d'ammonium et sels d'hydrazinium, dont il est question dans divers ouvrages, ne corresponde pas à la réalité.

Le *sulfate de potassium* et le *séléniate de potassium* sont complètement miscibles par cristallisation à partir de leurs solutions mixtes.

Il en est de même pour le sulfate de potassium et le sulfate

d'ammonium, le *sulfate de potassium* et le *chromate de potassium*.

Le *chlorure de potassium* et le *bromure de potassium* forment une série continue de cristaux-mixtes avec existence d'un mélange indédoublable par dissolution dans l'eau suivie d'évaporation isothermique. L'existence d'un mélange indédoublable se retrouve par refroidissement des solutions diluées. On sait que les deux sels cristallisent sous forme d'icositétraèdres, dans le système cubique.

Le *chlorure de potassium* et le *chlorure d'ammonium* forment deux séries de solutions solides avec une très grande lacune de miscibilité. On sait que ces sels sont tous deux cubiques avec la même forme : icositétraèdre.

Nous avons montré avec quatre exemples que des couples de sels considérés comme très voisins ne forment pas de cristaux-mixtes à partir de leurs solutions aqueuses (*thiocyanate* et *isocyanate de potassium* — *chlorure et azoture de potassium* — *chlorure d'ammonium* et *chlorure d'hydrazinium* — *nitrate d'ammonium* et *nitrate d'hydrazinium*). Dans le cas du couple *chlorure d'ammonium* — *chlorure d'hydrazinium*, l'absence de cristaux-mixtes a été constatée par cristallisation à partir des mélanges de sels fondus.

Si l'on considère la syncristallisation comme nécessaire pour que deux sels puissent être considérés comme analogues, il semble bien que des expressions comme : *sels analogues*, *sels isomorphes*, ne peuvent être utilisées qu'avec prudence, dans des cas particuliers spécialement étudiés. Ainsi, on ne saurait écrire que les sels d'ammonium sont analogues aux sels d'hydrazinium, puisque ni les chlorures, ni les nitrates ne syncristallisent, alors que le sulfate de potassium cristallise anhydre et le sulfate d'hydrazinium forme au moins un hydrate. D'autre part, il serait excessif de considérer tous les sels de potassium et les sels d'ammonium comme isomorphes puisque l'on peut avoir, suivant l'acide du sel, miscibilité complète (sulfates par exemple), ou miscibilité partielle, avec une énorme lacune, comme pour les chlorures malgré l'homéomorphisme.

Nous pensons que la notion d'analogie entre deux sels minéraux doit être rapportée aux caractères chimiques (constitution notamment) plutôt qu'aux caractères cristallographiques et physiques.

APPENDICE

SYSTÈME EAU — THIOCYANATE DE POTASSIUM

Nous avons établi le diagramme de cristallisation du système H^2O — SCNK.

On n'observe pas l'ébullition d'une solution saturée sous la pression normale ; par suite, la courbe de cristallisation du thiocyanate se prolonge jusqu'à la température de fusion : 177°2, point B, figure 27. Le sel cristallise anhydre dans la majeure partie de l'échelle des températures, soit de +6°8 à 177°2. La courbe correspondante, BC, a deux branches dont l'intersection, D, caractérise une transformation du sel anhydre ; température 142°3. Nous retrouvons ainsi, en présence d'eau, le point de transformation signalé pour le sel solide par différents auteurs. Les courbes de refroidissement des solutions relatives à la branche DB présentent, au début, une cassure et un court palier, qui mettent en évidence deux phénomènes thermiques successifs : cristallisation commençante, puis transformation du solide. La température du palier ne dépend pas de la composition initiale et se confond pratiquement avec la température déterminée par extrapolation, point D. Les deux variétés solides du thiocyanate de potassium anhydre cristallisent donc à l'état de pureté au sein des solutions aqueuses.

Au-dessous de +6°8, le thiocyanate anhydre est en équilibre métastable, sa courbe de solubilité peut être prolongée jusqu'au point d'eutexie E, température —33°2, concentration 54,4 g. SCNK p. 100.

Une deuxième branche de sel part du point C et aboutit au point d'eutexie F : —29°5 et 51,2 g. SCNK p. 100. Le solide correspondant se forme en maintenant pendant plusieurs jours le mélange cryohydratique relatif au point E à basse température. Les germes ainsi obtenus permettent la transformation rapide des équilibres métastables relatifs au tron-

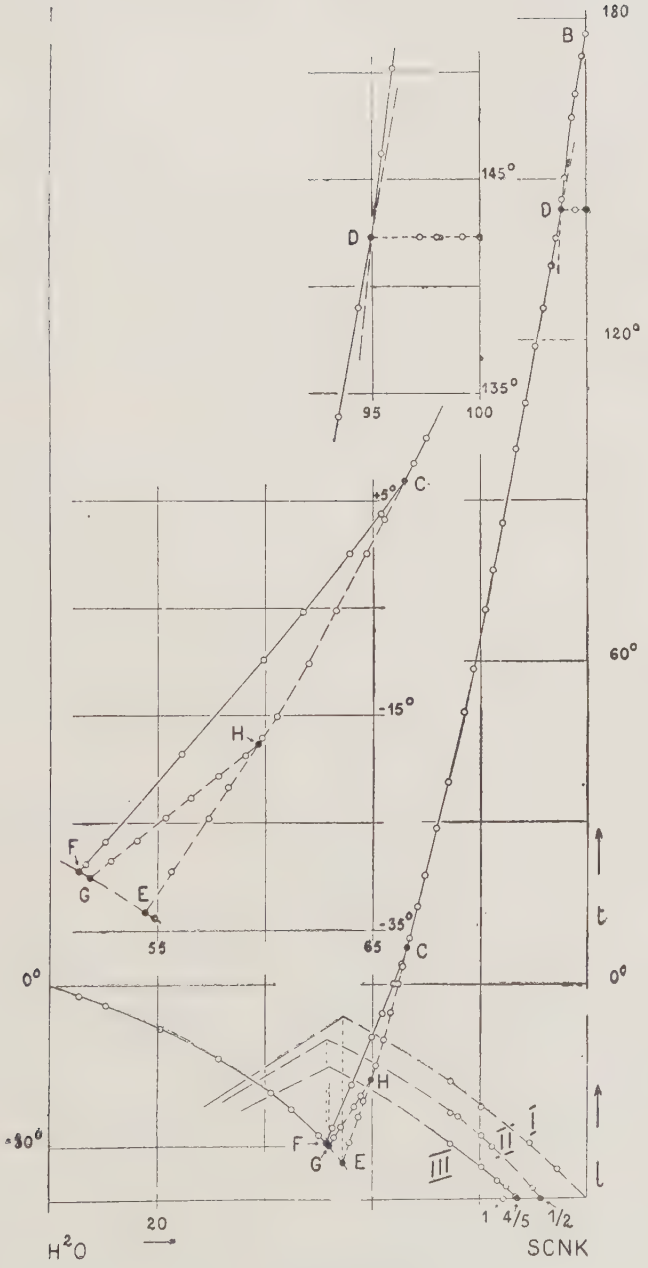
180
B
145°
D
D
120°
135°
95
100
+5°
C
60°
-15°
H
F
G
E
55
65
-35°
C
t
0°
0°
H
-30°
F
G
E
III
II
I
l
20
1
4/5
1/2
H2O
SCNK

Fig. 27

çon EC en équilibres correspondants à la branche FC. Nous n'avons pas pu provoquer une nouvelle perturbation ; par suite, la branche de sel FC paraît correspondre à des équilibres stables.

On obtient de nouveaux germes cristallins en refroidissant le mélange cryohydratique relatif au point E aux environs de —45° pendant quelques heures. Ces derniers germes introduits dans une solution en équilibre métastable avec le thiocyanate anhydre, au-dessous de —18°, donnent un nouvel équilibre. Les points figurant les solutions ainsi obtenues déterminent une petite courbe, GH, qui rejoint la courbe du sel anhydre au point H : —17°7 et 59,7 g. SCNK p. 100. Les équilibres relatifs à la courbe GH sont métasbles par rapport à ceux qui correspondent à la courbe FC.

La nature des phases solides salines rencontrées aux basses températures est obtenue par la courbe des longueurs de palier d'eutexie ; ces courbes sont tracées avec un soin méticuleux, nous les considérons comme sûres. La longueur du palier d'eutexie est nul pour le mélange ayant même composition que le solide considéré. On voit, par suite, (figure 27) que le sel relatif au tronçon AC est anhydre (courbe des paliers I). La branche de sel FC correspond à l'hémihydrate SCNK, 1/2H^2O (courbe de paliers II). La branche de sel GH se rapporte à l'hydrate SCNK, 4/5H^2O (courbe des paliers III). Les points C et H du liquidus sont donc des points de transition.

L'hémihydrate SCNK, 1/2H^2O a été rencontré dans le système H^2O — SCNK — OCNK à la température de 0° (méthode des *restes*) ; il y est stable.

En résumé, le thiocyanate de potassium forme deux hydrates pauvres en eau : l'hémihydrate, SCNK, 1/2H^2O, phase solide stable dans le système H^2O — SCNK depuis —29°5 à +6°8 et l'hydrate SCNK, 4/5H^2O, toujours métastable, dont la courbe de solubilité est tracée depuis —30°1 (eutexie) à —17°7 (transition).

Ces deux hydrates n'ont jamais été signalés.

Note sur la technique :

Les points de la courbe de sel relatifs aux températures supérieures à 40° sont déterminés par analyse thermique. L'appareil utilisé est représenté dans la figure : 28.

Le mélange de thiocyanate et d'eau, de composition connue par pesée, est placé dans un tube en verre pyrex A, muni de trois tubulures. Un thermomètre de précision au dixième de

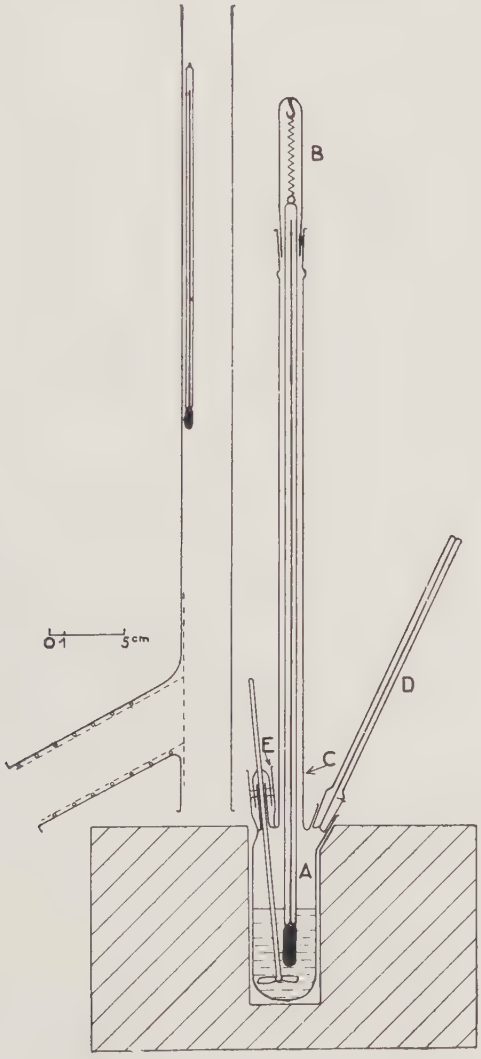

Fig. 28

degré est suspendu par un ressort métallique à la partie supérieure du tube B, qui s'adapte par un rodage sur la tubulure C ; ce dispositif évite la rupture de l'appareil par suite de la prise en masse du mélange au refroidissement. Un tube à ca-

pillaire D, qui ferme la tubulure permettant l'introduction du sel et de l'eau, assure la communication avec l'atmosphère en évitant l'évaporation. La troisième tubulure E livre passage à un agitateur oblique, actionné mécaniquement, muni d'une fermeture à mercure ; le mercure est recouvert d'une couche d'huile.

Le tube A est logé dans un bloc d'aluminium chauffé électriquement. La tubulure C, qui surmonte le tube A, est entourée d'un cylindre de verre pyrex portant à sa partie inférieure un manchon, muni intérieurement d'un enroulement de fil de nichrome spiralé chauffé par un courant électrique Un courant d'air chaud, dont la température est facilement réglable, monte ainsi autour de la tubulure C ; une toile métallique, enroulée sur la paroi intérieure, à la base du manchon assure l'uniformité de la température. Ce dispositif évite la distillation de la vapeur d'eau, qui modifierait la composition du mélange étudié, et supprime la colonne émergeante du thermomètre.

Le thermomètre a été contrôlé, dans les conditions d'utilisation, pour la température de fusion du naphtalène, 80°15 [Block] (90), et pour celle du camphre, 177°7 [Hulett] (91).

Les points de la courbe de sel relatifs aux températures inférieures à 40° sont déterminés par la méthode des solubilités (dosage du thiocyanate dans la solution saturée), car l'analyse thermique donne ici une détermination peu précise de la température de cristallisation commençante.

Température de fusion du thiocyanate de potassium : Le sel utilisé est un produit pur « pour analyse, Prolabo. » Il est recristallisé par dissolution dans l'eau suivie d'évaporation par ébullition à 90° sous pression réduite. Après trois opérations successives, le sel est claircé, puis séché à 90° pendant 24 heures, à 130° ensuite pendant cinq jours, en ayant soin de renouveler souvent la surface libre.

Le sel très pur obtenu ainsi est anhydre. Sa température de fusion est 177°2. Ce nombre est notablement plus élevé que celui indiqué par les auteurs, à l'exception du nombre donné en 1912 par Wrzesnewski (5) : 179°. Voici des références : 161°2 [Pohl] (93), 172°3 [Paterno] (94), 173°8 [Wagner] (95), 174°2 [Wassiljew] (96). Tout dernièrement, Kolthoff et Lingane (7) ont indiqué : 172°. Nous pensons que ces différents auteurs ont eu entre les mains un sel plus ou moins humide ; on sait, en effet, que le thiocyanate de potassium est très hygroscopique.

Le nombre trouvé pour la température de transformation réversible du sel anhydre SCNK est 142°3 ; l'analyse thermique et l'extrapolation à l'aide des courbes de sel donnent des résultats concordants. Goszner (12), qui paraît bien avoir été le premier à signaler le phénomène, a indiqué 146°0 ; Wrzesnewsky (5) a indiqué ensuite 143°0, puis, Bridgmann (97) : 140°.

Avant notre travail, on ne trouvait dans la bibliographie que quelques mesures isolées sur la solubilité du thiocyanate de potassium. Citons : Rüdorff (98) — mesures à 0°, 20° —, Foote (99) et Occleshaw (100) à 25°. Ce dernier auteur avait indiqué l'existence d'un point cryohydratique à —31°2. Nous avons montré qu'il existe trois points cryohydratiques ; les températures étant : —35°2 (SCNK métastable), —30°1 (SCNK, 4/5H^2O métastable), et —29°5 (SCNK, 1/2H^2O stable).

Tableau X

Les concentrations sont comptées en gramme de sel anhydre SCNK p. 100 g.

Phase solide : SCNK

Temp.	SCNK	Densité
177°2	100	
173°0	99.2	
165°9	98 0	
161°7	97,3	
150°2	95,9	
146°2	95,4	
142°3	94,9	
139°0	94,3	
133°9	93,4	
125°9	91,9	
118°8	90,4	
108°2	88,5	
99°6	86,7	
85°7	84,2	
76°9	82,4	
69°6	80,9	
58°5	78,7	
50°5	77,0	
37°3	74,0	1,462
36°3	73,8	1,457
32°0	72,6	1,453
25°5	71,2	1,443
20°0	69,8	1,436
14°2	68,3	1,434
10°8	67,5	1,421
8°4	66,9	1,414
(*) 3°2	65,5	1,398
(*) 0°	64,7	1,396
(*) —5°3	63,3	
(*)—10°2	62,0	
(*)—15°1	60,5	
(*)—17°1	59,8	
(*)—21°7	58,2	
(*)—24°6	57,3	
(*)—29°6	55,6	
(*)—33°2	54,4	

Les nombres marqués d'un astérisque correspondent à des équilibres métastables.

$SCNK\alpha = SCNK\beta$

phase sol. : $SCNK,\frac{1}{2}H^2O$

Tempér.	SCNK	Densité
+6°8	66,5	$SCNK,\frac{1}{2}H^2O - SCNK +$ solution
+3°7	65,4	1,397
0°	63,9	1,389
—5°4	61,7	
—9°9	59,9	
—18°6	56,1	
—26°8	52,5	
—28°8	51,6	
—29°5	51,3	$SCNK,\frac{1}{2}H^2O$ + glace + solution.

Phase solide : $SCNK, \frac{4}{5}H^2O$			Phase solide : glace	
Temp.	SCNK		Temp.	SCNK
(*)—17°7	59,6	$SCNK, \frac{4}{5}H^2O$ + SCNK	—1°90	5,7
(*)—18°8	59,1	+ solution	—3°69	10,4
(*)—20°7	57,8		—8°02	20,5
(*)—22°7	56,5		—13°6	31,3
(*)—24°6	55,4		—20°1	41,1
(*)—26°6	54,0		—23°2	44,8
(*)—28°5	52,8		—28°0	50,0
(*)—30°0	51,8	$SCNK, \frac{4}{5}H^2O$ + glace + solution	—29°6	51,4
			(*)—33°7	54,8
			—33°2	54,4

Longueurs des paliers d'eutexie

Courbe de solubilité E C		Courbe de solubilité F C		Courbe de solubilité G H	
Courbe des paliers I		Courbe des paliers II		Courbe des paliers III	
G. SCNK p. 100	longueur	G. SCNK p. 100	longueur	G. SCNK p. 100	longueur
c/m	c/m	c/m	c/m	c/m	c/m
74,5	11	74,5	8,0	80,3	2,9
80,3	8,5	75,9	7,7	82,2	1,7
89,4	5,3	80,3	5.9	85,0	1,2
94,5	2,8	82,3	4,9	86,7	0,2
100	0,0	85,2	4,1	89,4	0
		90,0	1,0		
		91,5	0,0		

BIBLIOGRAPHIE

1. O. et I. MASSON : Z. physik. Chem. **70** — 303 — 1910.
2. CRANSTON et LIVINGSTONE : J. Chem. Soc. London. **129** — 502 — 1926.
3. ERDMANN : Ber. **26** — 2438 — 1893.
4. BELL : Chem. News. **32** — 99 — 1875.
5. WRZESNEWSKI : Z. anorg. allg. Chem. **74** — 98 — 1912.
6. MILBAUER : Z. anorg. allg. Chem. **49** — 47 — 1906.
7. KOLTHOFF et LINGANE : J. Am. Chem. Soc. **57** — 2126 — 1935.
8. BOLL et LEROIDE : Précis d'analyse chimique — **t. III** — p. 412 — Paris 1929.
9. SCHREINEMAKERS : Z. physik. Chem. **11** — 76 — 1893.
10. LEMOULT : Ann. Chim. Phys. **16** — 363 — 1899.
11. KLUG : Z. Krist. **85** — 214 — 1933.
12. GOSZNER : Z. Krist. **38** — 135 — 1904.
13. GROTH : Chem. Krist. **t. 2** — p. 2 — Leipzig — 1908.
14. PASCAL : C. R. **176** — 1888 — 1923.
15. COURTY : Bull. Soc. Chim. **3** — 932 — 1936.
16. HOTH et PYL : Z. angew. Chem. **42** — 889 — 1929.
17. GUNTHER et MEYER : Z. Elektrochemie. **41** — 541 — 1935.
18. COPEMAN : J. South Afric. Chem. Inst. **10** — 18 — 1928.
19. DENNIS et ISHAM : Ber. **40** — 458 — 1907.
20. SCHMIDT : Acta Acad. Aloensis. **2** — 22 — 1924.
21. MARTIN : J. Am. Chem. Soc. **49** — II — 2133 — 1927.
22. FEIGL et CHARGAFF : Z. anal. Chem. **74** — 376 — 1928.
23. WOHLGEMUTH : C. R. **199** — 601 — 1934.
24. CORNEC et KROMBACH : Ann. Chim. **18** — 10 — 1932.
25. HOLGERSSON : Z. anorg. allg. Chem. **126** — 179 — 1923.
26. RASCHIG : Chem. Ztg. **31** — 926 — 1907.
27. SOMMER et WEISE : Z. anorg. allg. Chem. **94** — 51 — 1916.
28. JOYNER : J. Chem. Soc. London. **123** — 1114 — 1923.
29. BODENSTEIN : Z. physik. Chem. **139** — (Haberband) — 397 — 1928.
30. STOLLE : J. prakt. Chem. **66** — 332 — 1902.
31. BRAY et GUY : J. Am. Chem. Soc. **46**-I — 863 — 1924.
32. GILBERT : J. Am. Chem. Soc. **46**-II — 2652 — 1924.
33. GUTHRIE : Phil. Mag. — **1** — 1876.
34. DE COPPET : Ann. Chim. Phys. **22** — 366 — 1871 ; **25** — 502 — 1872 ; **26** — 539 — 1872.

35. MULLER : C. R. **197** — 241 — 1933.
36. BACH : Z. physik. Chem. **9** — 241 — 1903.
37. MONDAIN-MONVAL : Ann. Chim. **3** — 122 — 1924.
38. SCHILOW : Z. physik. Chem. **42** — 647 — 1903.
39. LUNGE : Chemisch. Ind. **8** 165 1885.
40. KNOP : Chem. Zentr. 243 — 1860.
41. RICHTER : Chem. Ztg. **41** — 350 — 1902.
42. ARTMANN et SKRABAL : Z. anal. Chem. **46** — 5 — 1907.
43. MANCHOT et OBERHAUSER : Ber. **57** — 29 — 1924.
44. WILLIAMS : Chem. News. **107** — 109 — 1913.
45. DE CONINCK : C. R. **126** — 1042 — 1898.
46. AMBARD et HALLION : C. R. Soc. Biol. **2** — 435 — 1912.
47. GUTHRIE : Phil. Mag. **19** — 269 — 1875.
48. KURNAKOW et RAWITSCH : Ann. Inst. phys. chem. anal. Russe. **6** — 169 — 1933.
49. BEHN. Proc. Roy. Soc. **80** — 444 — 1908.
50. FRIEND : J. Chem. Soc. London. **135** — 2782 — 1929.
51. MEYER et AULICH : Z. anorg. allg. Chem. **172** 325 — 1928.
52. LENHER et WECHTER : J. Am. Chem. Soc. **47** — 1522 — 1925.
53. JANITZKI : Z. anorg. allg. Chem. **205** — 64 — 1932.
54. PETTERSON : Z. anal. Chem. **12** — 287 — 1873.
55. GOOCH et EVANS : Am. J. Sci. **50** — 400 — 1895.
56. SCHERILL et IZARD. J. Amer. Chem. Soc. **50** — 1665 — 1928.
57. HOVORKA : Chem. Listy Vedu Prumsyl. **29** — 73 — 1935.
58. CORRYDON et BRAY : Chem. News. **128** — 266 — 1924.
59. KOCH-HOLM et SCHONFELD : Wiss. Veröff. Siemens-konzern. **6** — 177 — 1927.
60. HERMANN et BUSSEM : Z. Krist. **67** — 408 — 1928.
61. BOVALINI et FABRIS : Gazz. chim ital. **65** — 617 — 1935.
62. FOCK : Z. Krist. **28** — 351 — 1897.
63. WESTON : J. Chem. Soc. London. **121** — 1228 — 1922.
64. CORNEC et HERING : Caliche. **7** — 299 — 1925.
65. LOCUTY et LAFFITE : C. R. **196** — 1311 — 1933.
66. BENRATH et THIEMANN : Z. anorg. allg. **208** — 183 — 1932.
67. MALHORTA et SURI : J. phys. Chem. **34** — 2103 — 1930.
68. CORNEC et COULERU : Bull. Soc. Chim. **31- P. V.** — 845 — 1922.
69. COULERU : Thèse — p. 49, 58 — Strasbourg — 1923.
70. KOPPEL et BLUMENTHAL : Z. anorg. allg. Chem. **53** — 228 — 1907.
71. DE COPPET : Z. physik. Chem. **22** — 239 — 1897.
72. HARE : Phil. Mag. **48** — 412 — 1923.
73. KURNAKOW et SHEMTSCHUSHNY : J. Soc. physico-chim. russe. **37** — 230 — 1905.

74. SHEMTSCHUSHNY : Z. anorg. allg. Chem. **57** — 267 - 1908.
75. GROSCHUFF : Z. anorg. allg. Chem. **58** — 102 — 1908.
76. AMADORI : Accad. Lincei. **21** — 667 — 1912 ; **22** — 453, 609 — 1912.
77. LE CHATELIER : C. R. **118** — 350 — 1894.
78. BROOKE : Ann. Phil. London. **22** — 120 — 1823.
79. MITSCHERLICH : Pogg. Ann. **18** — 168 — 1830.
80. RAMMELSBERG : Pogg. Ann. **91** — 321 — 1854.
81. GROTH : Pogg. Ann. **133** — 214 — 1868.
82. WYROUBOFF : Bull. Soc. franç. Minéral. **3** — 136 — 1880.
83. RETGERS : Z. physik. Chem. **8** — 39 — 1891.
84. AMADORI et PAMPANINI : Accad. Lincei. **20**-II — 475, 572 — 1911.
85. CORNEC et KLUG : Bull. Soc. Chim. **41** — 1009 — 1927.
86. HAVIGHURST, MACK et BLAKE : J. Am. Chem. Soc. **47** — 38 — 1925.
87. PASCAL : Traité de Chimie Minérale. t. 5 — p. 779 — Paris 1932.
88. MOUREU : Notions fondamentales de Chimie Organique. p. 447 — Paris 1919.
89. LEWIS et BRIGHTON : J. Am. Chem. Soc. **40** — 487 — 1918.
90. BLOCK : Z. physik. Chem. **78** — 397 — 1912.
91. HULLETT : Z. physik. Chem. **28** — 629, 672 — 1898.
92. CORNEC : Caliche. **6** — 451 — 1924, 1925 ; **7** — 128 — 1925, 1926.
93. POHL : Wien. Akad. Ber. **6** — 587 — 1851.
94. PATERNO : Accad. Lincei. **16**-I — 465 — 1907.
95. WAGNER et ZERNER : Monatsh. **31** — 838 — 1910.
96. WASSILJEW : J. Soc. physico-chim. russe. **42** — 423 — 1910.
97. BRIDGMANN : Proc. Am. Acad. **51** — 55 — 1916.
98. RÜDORFF : Ber. **2** — 68 — 1869.
99. FOOTE : Z. physik. Chem. **46** — 81 — 1903.
100. OCCLESHAW : J. Chem. Soc. **1** - 55 - 1931.
101. CHRETIEN : Caliche. **7** — 439 — 1925, 1926.
102. CHRETIEN : Ann. Chim **12** 28 - 1929.
103. CORNEC et HERING : Caliche. **8** — 52 — 1926, 1927.

ERRATA

Pour les renvois de page :

Page :	lire :	au lieu de :
14	(voir, chapitre II, page 24)	(voir, chapitre II, page 18)
16	(voir, Appendice p. 84)	(voir, Appendice p. 78)
20	(Appendice p. 84)	(Appendice p. 69)
23	(voir p. 11)	(voir p. 6)
28	(p. 11)	(p. 6)
34	(p. 11)	(p. 6)
37	(voir p. 30)	(voir p. 24)
37	(voir p. 32)	(voir p. 26)
40	(voir p. 32)	(voir p. 26)
45	(voir p. 11)	(voir p. 6)
55	(voir p. 10)	(voir p. 4)
68	(méthode de dissolution, voir p. 10)	(méthode de dissolution, voir p. 4)
68	(voir p. 11)	(voir p. 6)
75	(voir p. 10)	(voir p. 4)
76	(voir p. 11)	(voir p. 6)
76	(voir p. 12)	(voir p. 6)
78	(voir p. 12)	(voir p. 6)
95	9	1
95	11	9

---

33 : Fig. 6 ClN^2H^5 ClN^2H

Pour les tableaux VII, VIII et IX, comme pour le tableau VI, les nombres marqués d'un astérisque sont déterminés par extrapolation et se rapportent à la ligne d'eutexie.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION ET GÉNÉRALITÉS 1
Courbe des points de glace 9

CHAPITRE I : Isocyanate et thiocyanate de potassium ... 15
Préparation des sels 15
Dosages 17
Isotherme de 0° 19
Courbe des points de glace 21

CHAPITRE II : Chlorure et azoture de potassium 24
Préparation de l'azoture de potassium 24
Dosages 25
Isotherme de 0° 26
Courbe de glace 27

CHAPITRE III : Chlorure d'ammonium et chlorure d'hydrazinium 30
Préparation du chlorure d'hydrazinium 30
Dosages 32
Isothermes de 20° 33
Courbe de glace 33
Diagramme thermique du système $ClNH^4$ — ClN^2H^5. 34

CHAPITRE IV : Nitrate d'ammonium et nitrate d'hydrazinium 37
Préparation du nitrate d'hydrazinium 37
Dosages 37
Isotherme de 0° 43
Courbe des points de glace 44

CHAPITRE V : Sulfate de potassium et séléniate de potassium 47
Préparation du séléniate de potassium 47
Dosages 48
Isotherme de 20° 50
Courbe des points de glace 52

CHAPITRE VI : Sulfate de potassium et sulfate d'ammonium 55
Courbe des points de glace 56
Nappe de la glace 57

CHAPITRE VII : Sulfate de potassium et chromate de potassium 62
Courbe des points de glace 62
Nappe de la glace 63

CHAPITRE VIII : Chlorure de potassium et bromure de potassium 67
Nappe de la glace 69

CHAPITRE IX : Chlorure de potassium et chlorure d'ammonium 74
Courbes des points de glace 75
Nappe de la glace 76

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS 81

APPENDICE 84

BIBLIOGRAPHIE 92

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

L'HORMONE SEXUELLE MASCULINE

VU ET APPROUVÉ
Strasbourg, le 3 Décembre 1936,
Le Doyen de la Faculté des Sciences
A. DANJON

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Strasbourg, le 7 Décembre, 1936
Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université
J. DRESCH

Ateliers R. JEAN-PIERRE
Clicherie-Imprimerie
STRASBOURG